



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Zjawiska dyspersyjne i przewodnictwo elektryczne w relaksorach, multiferroikach i strukturach wielowarstwowych

Author: Ryszard Skulski

Citation style: Skulski Ryszard. (2017). Zjawiska dyspersyjne i przewodnictwo elektryczne w relaksorach, multiferroikach i strukturach wielowarstwowych. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego

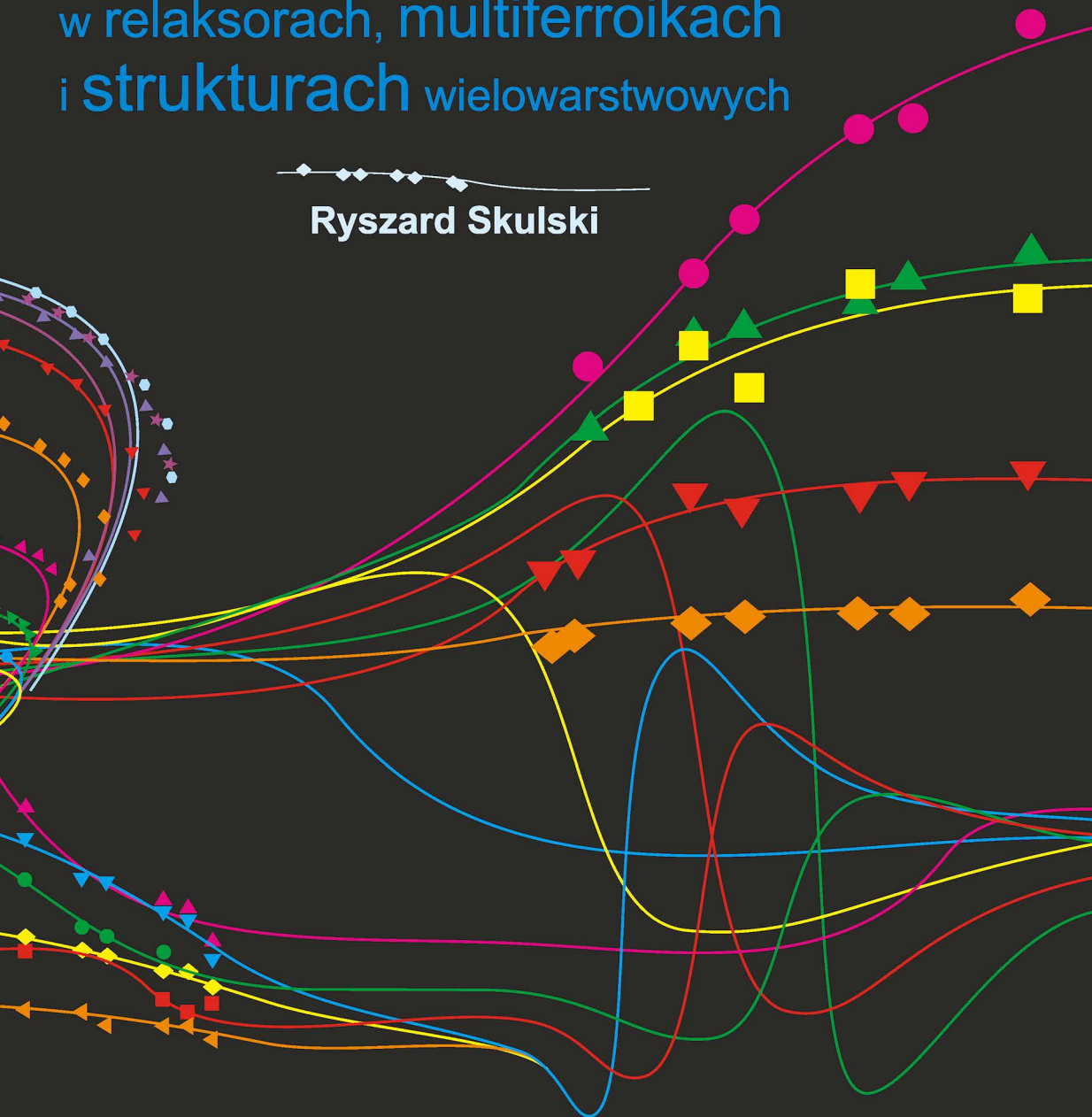


Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Zjawiska dyspersyjne
i przewodnictwo elektryczne
w relaksorach, multiferroikach
i strukturach wielowarstwowych



Ryszard Skulski



WYDAWNICTWO
UNIwersYTETU ŚLĄSKIEGO
KATOWICE 2017

Zjawiska dyspersyjne
i przewodnictwo elektryczne
w relaksorach, multiferroikach
i strukturach wielowarstwowych

Prace Naukowe



Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach
nr 3572

Ryszard Skulski

Zjawiska dyspersyjne
i przewodnictwo elektryczne
w relaksorach, multiferroikach
i strukturach wielowarstwowych

Redaktor serii: Informatyka i Inżynieria Biomedyczna
Mariusz Boryczka

Recenzent
Jan Suchanicz

Spis treści

| | |
|---|----|
| 1. Wstęp | 7 |
| 2. Podstawowe pojęcia dotyczące dielektryków | 9 |
| 2.1. Dipole w polu stałym | 9 |
| 2.2. Dipole w polu zmiennym. Zespolona przenikalność elektryczna | 12 |
| 3. Polaryzacja relaksacyjna | 15 |
| 3.1. Zachowanie polaryzacji: relaksacyjne i rezonansowe | 15 |
| 3.2. Zachowanie polaryzacji w polu elektrycznym sinusoidalnie zmiennym | 16 |
| 3.3. Wykres Cole'a—Cole'a | 20 |
| 3.4. Zależność czasu relaksacji od temperatury | 21 |
| 3.5. Wiele czasów relaksacji | 22 |
| 3.6. Dwa czasy relaksacji | 23 |
| 3.7. Ciągły rozkład czasów relaksacji | 24 |
| 3.8. Równanie Havriliaka—Negami | 27 |
| 3.9. Funkcje rozkładu czasów relaksacji w relaksorach | 28 |
| 4. Polaryzacja rezonansowa | 33 |
| 4.1. Drgania naładowanych cząsteczek w jednym wymiarze | 33 |
| 4.2. Rodzaje (mody) drgań w jednowymiarowej sieci krystalicznej | 36 |
| 4.3. Elementy teorii dynamicznej ferroelektryków | 39 |
| 4.4. Dynamika relaksorów | 46 |
| 5. Zjawiska dyspersyjne w ceramice ferroelektrycznej | 49 |
| 5.1. Relaksacja ładunku przestrzennego spowodowana defektami powstającymi podczas spiekania | 49 |
| 5.2. Relaksacja przenikalności elektrycznej związana ze ścianami domenowymi | 50 |
| 5.3. Relaksacja przenikalności elektrycznej na wysokich częstotliwościach | 50 |
| 6. Multiferroiki, multirelaksory i birelaksory | 51 |
| 6.1. Multiferroiki — ogólne pojęcia | 51 |
| 6.2. Multirelaksory i birelaksory — ogólne pojęcia | 53 |
| 7. Dyspersja a przewodnictwo zmiennoprądowe | 57 |
| 7.1. Uwagi ogólne | 57 |

| | |
|--|----|
| 7.2. Dyspersja i przewodnictwo zmiennoprądowe w roztworach stałych o właściwościach ferroelektrycznych i relaksorowych | 58 |
| 7.3. Zjawiska dyspersyjne i przewodnictwo zmiennoprądowe w multiferroikach | 61 |
| 8. Dyspersja niskoczęstotliwościowa w silnych polach elektrycznych | 67 |
| 8.1. Uwagi ogólne | 67 |
| 8.2. Dyspersja w silnych polach elektrycznych w ceramice PMN-PT | 67 |
| 9. Zjawiska dyspersyjne w strukturach wielowarstwowych | 71 |
| 9.1. Uwagi ogólne | 71 |
| 9.2. Kondensatory MLCC | 71 |
| 9.3. Zjawiska dyspersyjne w kondensatorach MLCC | 72 |
| 10. Materiały z kolosalną przenikalnością elektryczną | 75 |
| 11. Wpływ technologii otrzymywania na zjawiska dyspersyjne w wybranych materiałach o właściwościach ferroelektrycznych i relaksorowych | 77 |
| 11.1. PMN-PT | 77 |
| 11.2. Kompozyty ceramiczne PMN-PT-ferryt | 81 |
| 11.3. Wieloskładnikowe roztwory stałe do zastosowań w kondensatorach MLCC | 85 |
| Spis literatury | 87 |
| Summary | 93 |

1

Wstęp

Powszechnie wiadomo, że pod pojęciem dyspersji rozumie się zależność jakiejś wielkości od częstotliwości pola pomiarowego. Tą wielkością może być na przykład przenikalność elektryczna. Niniejsza praca dotyczy zjawisk dyspersyjnych, jakie zachodzą w ferroelektrykach, relaksorach i multiferroikach. Autor starał się pokazać różne aspekty tego zagadnienia w wymienionych materiałach. Wiele fragmentów tej pracy powstało podczas realizacji kilku tematów badawczych (grantów), którymi kierował autor podczas ostatnich kilkunastu lat. Rezultaty badań części materiałów były już opublikowane w cytowanych pracach. Wybór poddanych analizie materiałów może wydawać się dość subiektywny, jednak aby przedstawić aspekty tytułowego zagadnienia, konieczne było jego ograniczenie.

Rozdziały 2—4 przedstawionej pracy dotyczą podstawowych definicji używanych do opisywania zjawisk dyspersji przenikalności elektrycznej w dielektrykach różnego rodzaju, rozdział 5. traktuje o zjawiskach dyspersyjnych w ceramikach ferroelektrycznych, a w rozdziale 6. zaprezentowano podstawowe pojęcia związane z multiferroikami, multirelaksorami i birelaksorami. Tematem rozdziału 7. jest relacja między dyspersją przenikalności elektrycznej a przewodnictwem zmiennoprądowym. W rozdziale 8. omówiono zagadnienia niskoczęstotliwościowej dyspersji w silnych polach elektrycznych, rozdział 9. natomiast dotyczy zjawisk dyspersyjnych w strukturach wielowarstwowych, ze szczególnym uwzględnieniem wielowarstwowych kondensatorów ceramicznych (MLCC). W rozdziale 10. omówiono zagadnienia związane z grupą materiałów, w których występuje zjawisko zwane kolosalną przenikalnością elektryczną. Rozdział 11. traktuje o zagadnieniach relacji między zjawiskami dyspersyjnymi a technologią materiałów ceramicznych.

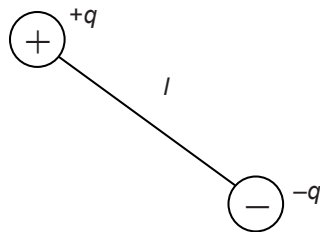
2

Podstawowe pojęcia dotyczące dielektryków

2.1. Dipole w polu stałym

W tym rozdziale zostaną opisane podstawowe pojęcia związane z materiałami dielektrycznymi, takie jak: dipol, moment dipolowy, polaryzacja.

Najprostszy, modelowy **dipol elektryczny** stanowią dwa punktowe różnoimienne ładunki elektryczne rozsunięte na pewną odległość (rys. 1). Należy jednak pamiętać, że jest to pewne uproszczenie (model), a w rzeczywistych przypadkach ładunek może być na przykład rozłożony w przestrzeni (jak w przypadku cząsteczek chemicznych). Dipole mogą być zarówno trwałe (tj. istnieją bez pola elektrycznego), jak i indukowane (tj. takie, które pojawiają się w niezerowym polu elektrycznym, a po jego usunięciu znikają).



Rys. 1. Modelowy dipol elektryczny złożony z dwóch ładunków punktowych rozsuniętych na odległość l

Wielkością, która charakteryzuje dipol elektryczny, jest elektryczny **moment dipolowy**:

$$p_e = q \cdot l, \quad [p_e] = C \cdot m. \quad (1)$$

Cechą charakterystyczną zbioru dipoli jest to, że po jego umieszczeniu w polu elektrycznym dipole starają się ustawić wzdłuż linii pola i w efekcie

w polu jednorodnym doznają tylko obrotu, a w polu niejednorodnym obrotu i przesunięcia (o ile jest to możliwe); będzie to wyjaśnione dalej. W zmiennym polu elektrycznym, przy wzrastającej częstotliwości przełączające się dipole mogą nie nadążać za polem. Pole elektryczne wewnątrz zbioru dipoli zależy od ich uporządkowania. Jako miarę stopnia uporządkowania zbioru dipoli można przyjąć wielkość zwaną **polaryzacją**. Aby obliczyć polaryzację dla zbioru dipoli, należy sumaryczny wektor momentu dipolowego podzielić przez objętość:

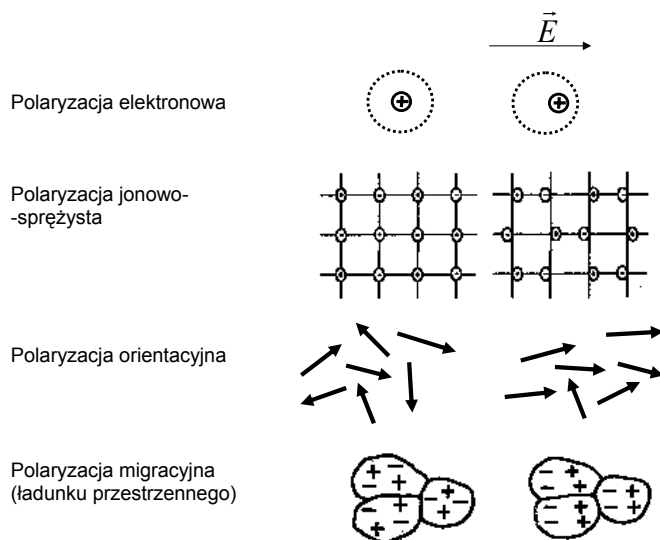
$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{V}, \quad [P] = \frac{C \cdot m}{m^3} = \frac{C}{m^2}, \quad (2)$$

gdzie:

\vec{p}_i — moment dipolowy i -tego dipola,
 V — objętość.

Trzeba pamiętać o konieczności sumowania wektorów momentów dipolowych. Jeżeli dipole są ustawione chaotycznie, to ich sumaryczny wektor momentu dipolowego będzie równy zero (polaryzacja również będzie równa zero), a maksymalna możliwa polaryzacja jest wówczas, gdy wszystkie dipole są ustawione w kierunku pola elektrycznego. Należy jednak pamiętać, że w przypadku nierównomiernego rozłożenia dipoli w przestrzeni wynik sumowania ich momentów dipolowych (czyli lokalna polaryzacja) może zależeć od wyboru objętości, w której dokonuje się sumowania.

Na rys. 2 pokazano kilka mechanizmów powstawania polaryzacji, nazywanych też rodzajami polaryzacji.



Rys. 2. Rodzaje polaryzacji

Jak wspomniano, pole elektryczne wewnątrz dielektryka, które różni się od pola przyłożonego z zewnątrz, zależy od stopnia uporządkowania dipoli, czyli polaryzacji. Miara pola wewnątrz dielektryka jest **wektor indukcji elektrycznej**:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (3a)$$

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j, \quad (3b)$$

gdzie:

D — wektor indukcji elektrycznej,

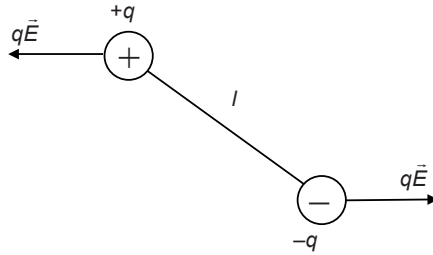
ϵ_0 — przenikalność elektryczna próżni,

ϵ_{ij} — przenikalność elektryczna dielektryka (wielkość tensorowa).

Gdy przyrównamy prawe strony równań (3a) i (3b), otrzymamy:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E. \quad (4)$$

Siły działające na dipol elektryczny w polu elektrycznym pokazuje schematycznie rys. 3.



Rys. 3. Dipol zbudowany z dwóch ładunków punktowych w polu elektrycznym

E oznacza tutaj pole lokalne w miejscu, gdzie znajduje się dipol. Jak już wspomniano, pole to może być różne od pola przyłożonego z zewnątrz. Na każdy z ładunków dipola działa siła $\vec{F} = q\vec{E}$, a jeżeli natężenie pola jest takie samo, to na dipol działa wypadkowy moment siły:

$$\vec{M}_1 = \vec{r} \times \vec{F} = \frac{\vec{l}}{2} \times q\vec{E}, \quad (5)$$

$$\vec{M} = 2\vec{M}_1 = q\vec{l} \times \vec{E} = \vec{p} \times \vec{E},$$

$$M = pE \sin \theta.$$

W jednorodnym polu elektrycznym na dipol działa para sił, które starają się dokonać obrotu dipola bez jego przesunięcia. W niejednorodnym polu elektrycznym (siły nie są wówczas równe) oprócz obrotu ma miejsce również

przesunięcie. W jednorodnym polu elektrycznym dipole całkowicie swobodne ustawiłyby się po prostu w kierunku pola. Moment siły dany równaniem (5), obracając dipol o kąt $d\theta$, wykonuje pracę:

$$dW = Md\theta = pE \sin \theta d\theta. \quad (6)$$

Praca całkowita, którą należy wykonać, aby kąt był równy θ , wynosi:

$$W = pE \cos \theta. \quad (7)$$

Jest to jednocześnie energia potencjalna obroconego dipola, którego oś tworzy kąt θ z kierunkiem pola elektrycznego.

W rzeczywistych dielektrykach występuje jednak konkurencja pomiędzy co najmniej dwoma czynnikami. Z jednej strony pole elektryczne stara się ustawić wszystkie dipole w jednym kierunku, natomiast z drugiej strony ruchy cieplne dążą do zburzenia uporządkowania i przywrócenia stanu chaosu. Jest to przykład sytuacji, w której ma miejsce konkurencja dwóch rodzajów energii. Energia związana z obrotami dipoli w polu elektrycznym pełni rolę energii potencjalnej, a energia ruchów cieplnych pełni rolę energii kinetycznej. W takiej sytuacji efekt końcowy jest opisany jako rozkład Boltzmana. Trzeba jednak zauważyć, że w rzeczywistych materiałach, zwłaszcza w ciałach stałych, dipole mają na ogół do pokonania barierę energetyczną pomiędzy dwoma skrajnymi położeniami. Wypadkowe zachowanie się dipoli w stałym polu elektrycznym opisane wskazanymi czynnikami ma fundamentalne znaczenie dla fizyki dielektryków, na przykład dla zależności polaryzacji od temperatury i pola elektrycznego (funkcje Brillouina i Langevina). W niniejszej pracy zagadnienia te zostaną jednak pominięte (Czytelnik może skorzystać na przykład z podręczników z zakresu fizyki dielektryków [1–2]), gdyż autor skoncentrował się na opisie zachowania dipoli w polach zmiennych.

2.2. Dipole w polu zmiennym

Zespolona przenikalność elektryczna

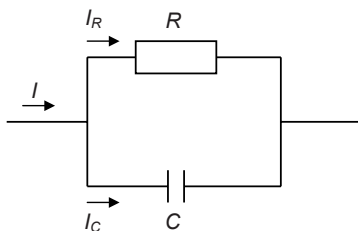
Analizę zachowania się dipoli w zmiennych polach elektrycznych można rozpocząć od poziomu makroskopowego, czyli analizy dielektryka wypełniającego kondensator. W przypadku **kondensatora idealnego** w zmiennym polu elektrycznym przyłożenie sinusoidalnie zmiennego napięcia:

$$U = U_0 e^{i\omega t}, \quad i \equiv \sqrt{-1}, \quad (8)$$

powoduje przepływ prądu o wartości chwilowej:

$$I = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial(CU)}{\partial t} = C \frac{\partial U}{\partial t} = Ci\omega U_0 e^{i\omega t}. \quad (9)$$

Jak widać, napięcie jest liczbą rzeczywistą, a prąd — liczbą urojoną, co oznacza, że w przypadku **kondensatora bezstratnego** (na przykład próżniowego) prąd jest przesunięty w fazie o -90° względem napięcia. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku **kondensatora ze stratami** w sinusoidalnie zmiennym polu elektrycznym. Można przyjąć, że schematem zastępczym takiego kondensatora jest równoległy obwód RC (rys. 4).

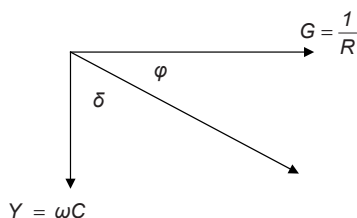


Rys. 4. Schemat zastępczy kondensatora ze stratami

W takiej sytuacji całkowity prąd jest sumą składowej przesuniętej w fazie względem przyłożonego napięcia o -90° oraz składowej zgodnej w fazie z tym napięciem:

$$I = I_R + I_C = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{R} + Ci\omega U_0 e^{i\omega t} = U_0 e^{i\omega t} \left(\frac{1}{R} + Ci\omega \right). \quad (10)$$

Wypadkowe przesunięcie fazowe w równoległym obwodzie RC można odczytać z wykresu wskazowy dla obwodu równoległego (rys. 5).



Rys. 5. Wykres wskazowy dla równoległego obwodu RC

Tangens kąta przesunięcia fazowego (kąta strat dielektrycznych) między prądem i napięciem wynosi:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\frac{1}{R}}{\omega C} = \frac{1}{\omega RC}, \quad (11)$$

lub (na poziomie mikroskopowym):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\frac{1}{\rho}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (12)$$

gdzie:

ρ — oporność właściwa,

σ — przewodnictwo właściwe materiału,

ε_r — przenikalność względna materiału.

Należy jednak podkreślić, że taki sam makroskopowy efekt przesunięcia fazowego między prądem i napięciem można uzyskać co najmniej na dwa sposoby: w wyniku przewodnictwa omowego oraz w efekcie opóźniania się dipoli względem zmiennego pola elektrycznego w wyniku na przykład hamowania ich obrotów przez otaczający ośrodek. W rzeczywistych materiałach te dwa czynniki występują zwykle równocześnie.

Straty oznaczają, że wektor indukcji opóźnia się w fazie w stosunku do przyłożonego pola elektrycznego:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) E_0 e^{i\omega t}, \quad (13)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''. \quad (14)$$

Natomiast gdy nie ma przewodnictwa omowego (stałoprądowego), otrzymujemy:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (15)$$

Jeżeli zaś w materiale występuje przewodnictwo omowe (stałoprądowe), to wzory (14) i (15) przybierają postać:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma_o}{\omega \varepsilon_0} \right) \quad \text{oraz} \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon'' + \frac{\sigma_o}{\omega \varepsilon_0}}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma_o}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'}, \quad (16)$$

gdzie:

σ_o — przewodnictwo omowe,

ε' — rzeczywista część przenikalności elektrycznej,

ε'' — urojona część przenikalności elektrycznej (współczynnik strat dielektrycznych).

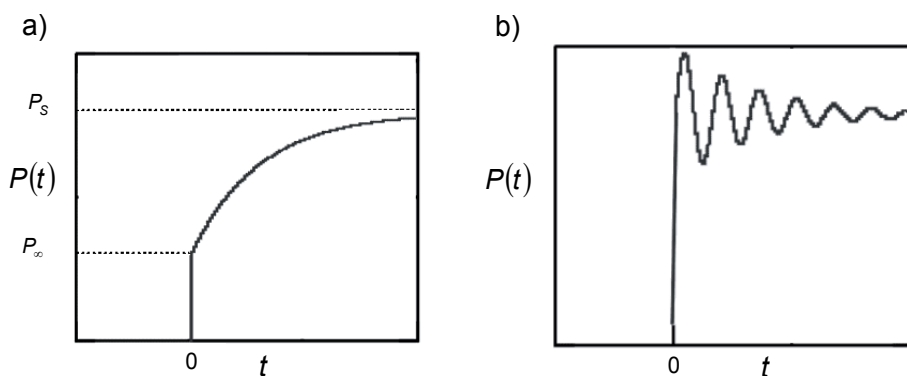
Jak widać, wpływ przewodnictwa omowego materiału na tangens kąta przesunięcia fazowego zależy od częstości pola pomiarowego i jest największy przy niskich częstościach, a wraz ze wzrostem częstości staje się coraz mniejszy.

3

Polaryzacja relaksacyjna

3.1. Zachowanie polaryzacji: relaksacyjne i rezonansowe

Analizę zachowania się dipoli w zmiennych polach elektrycznych rozpoczyna się zwykle od analizy odpowiedzi na skokową zmianę napięcia. Na rys. 6 pokazano schematycznie dwa możliwe przypadki odpowiedzi polaryzacji na skokową zmianę napięcia włączonego w chwili $t = 0$.

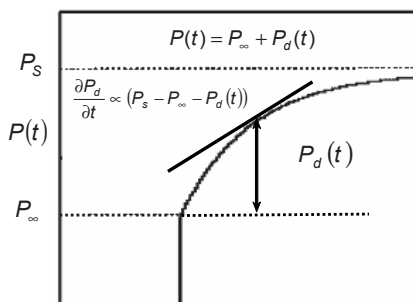


Rys. 6. Dwa rodzaje odpowiedzi na skokową zmianę napięcia: a) zachowanie relaksacyjne, b) zachowanie rezonansowe

Zachowanie relaksacyjne (rys. 6a) jest zachowaniem typowym w sytuacji, gdy dipol obraca się w ośrodku, który bardzo utrudnia ten ruch, a więc na przykład w ośrodku o dużej lepkości; to zachowanie typowe dla ciał stałych. Bezpośrednio po przyłożeniu pola pojawia się składowa polaryzacji praktycznie niezależna od czasu (P_∞), a następnie polaryzacja asymptotycznie narasta do wartości P_s . Zachowanie rezonansowe (rys. 6b) ma miejsce na przykład w rozrzedzonych gazach, ale zdarza się także w ciałach stałych, na przykład w temperaturach bliskich przemianie fazowej. Zachowanie relaksacyjne opi-

suje Debye'a makroskopowa teoria dyspersji [3]. Fragmenty tej teorii zostaną przedstawione dalej.

Zachowanie relaksacyjne oznacza — to ogólne stwierdzenie — że prędkość zmian jakiejś wielkości (tutaj polaryzacji) jest proporcjonalna do czasu, który pozostał do zakończenia procesu (rys. 7).



Rys. 7. Oznaczenia użyte do wyprowadzenia wzorów dla zachowania relaksacyjnego

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_d(t)}{\partial t} &= \frac{1}{\tau} (P_s - P_\infty - P_d(t)), \\ \ln(P_s - P_\infty - P_d(t)) &= -\frac{t}{\tau} + C, \end{aligned} \quad (17)$$

gdzie τ oznacza czas relaksacji.

Dla $t = 0$ $P_d = 0 \rightarrow C = \ln(P_s - P_\infty)$, co prowadzi do następujących zależności:

$$\begin{aligned} P_d(t) &= (P_s - P_\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \\ P(t) &= P_\infty + (P_s - P_\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

3.2. Zachowanie polaryzacji w polu elektrycznym sinusoidalnie zmiennym

W praktycznych zastosowaniach ważnym przypadkiem jest sytuacja, gdy do dielektryka przyłożone jest napięcie sinusoidalnie zmienne. Wygodnie jest wówczas wprowadzić następujące oznaczenia:

$$\omega \rightarrow 0 \quad P_s = P_{stat} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E, \quad (19)$$

$$\omega \rightarrow \infty \quad P_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E, \quad (20)$$

gdzie:

ω — częstość pola sinusoidalnie zmiennego,
 $E = E_0 e^{i\omega t}$ — natężenie pola sinusoidalnie zmiennego.

Gdy podstawimy zależności (19—20) do wzoru (17), otrzymamy:

$$\frac{\partial P_d(t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} [\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E - P_d(t)]. \quad (21)$$

Rozwiązanie równania różniczkowego (21) wymaga znalezienia rozwiązania o postaci:

$$P_d = C e^{i\omega t}. \quad (22)$$

Po obliczeniu pochodnej zależności (22) i podstawieniu jej w miejsce $\frac{\partial P_d(t)}{\partial t}$ do równania (21) otrzymuje się:

$$i\omega C e^{i\omega t} = \frac{1}{\tau} [(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E - C e^{i\omega t}]. \quad (23)$$

Równanie (23) można przekształcić do postaci:

$$\begin{aligned} C e^{i\omega t} \left(\frac{1}{\tau} + i\omega \right) &= \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} \varepsilon_0 E, \\ C e^{i\omega t} (1 + i\omega\tau) &= \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) E, \\ C e^{i\omega t} = P_d(t) &= \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) E}{1 + i\omega\tau}. \end{aligned} \quad (24)$$

Gdy weźmiemy pod uwagę, że całkowita polaryzacja jest sumą stałej składowej P_∞ i zależnej od czasu składowej P_d , otrzymamy:

$$\begin{aligned} P^*(t) = P_\infty + P_d(t) &= \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E}{1 + i\omega\tau} = \left[(\varepsilon_\infty - 1) + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \right] \varepsilon_0 E = \\ &= \left[\frac{(\varepsilon_\infty - 1)(1 + i\omega\tau) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \right] \varepsilon_0 E. \end{aligned} \quad (25)$$

Porównanie równania (25) z ogólnym związkiem między polaryzacją i natężeniem zewnętrznego pola (4) prowadzi do:

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= 1 + \frac{(\varepsilon_\infty - 1)(1 + i\omega\tau) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} = \frac{1 + i\omega\tau + (\varepsilon_\infty - 1)(1 + i\omega\tau) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} = \\ &= \frac{1 + i\omega\tau + \varepsilon_\infty - 1 + i\omega\tau\varepsilon_\infty - i\omega\tau + \varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \frac{i\omega\tau\varepsilon_\infty + \varepsilon_s}{1 + i\omega\tau} = \frac{(i\omega\tau\varepsilon_\infty + \varepsilon_s)(1 - i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)} = \\ &= \frac{i\omega\tau\varepsilon_\infty + \varepsilon_s + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty - \varepsilon_si\omega\tau + \varepsilon_\infty - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)},\end{aligned}\quad (26)$$

co pozwala na zapisanie równania (26) w postaci:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (27)$$

Porównanie wzoru (27) ze wzorem (14) pozwala oddzielnie zapisać wyrażenia na część rzeczywistą i część urojoną przenikalności elektrycznej:

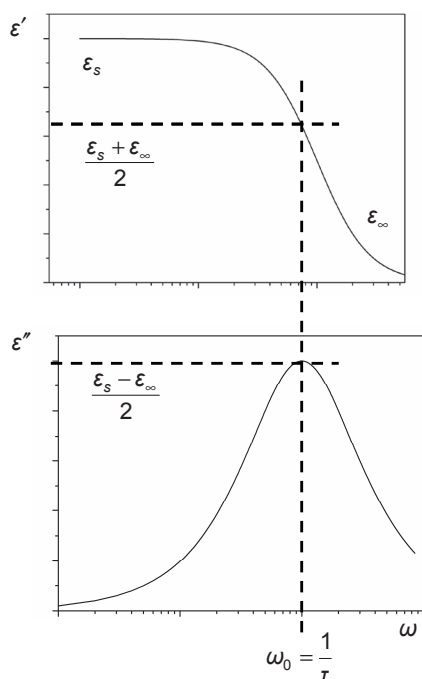
$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (28)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (29)$$

oraz tangens kąta strat dielektrycznych:

$$\operatorname{tg}\delta(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2}. \quad (30)$$

Wykresy zależności $\varepsilon'(\omega)$ oraz $\varepsilon''(\omega)$ dla dielektryka z jednym czasem relaksacji zostały pokazane na rys. 8.



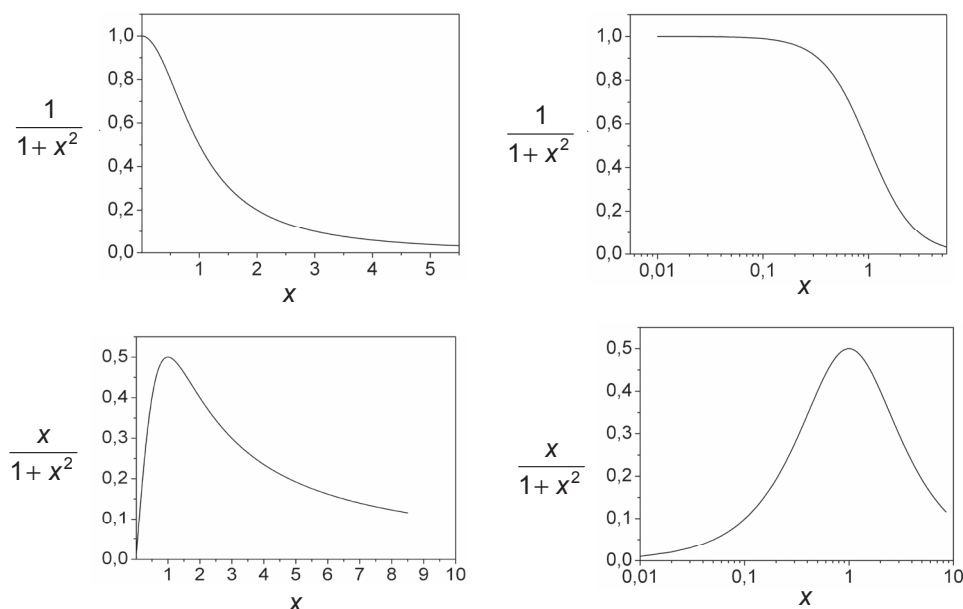
Rys. 8. Wykresy zależności $\epsilon'(\omega)$ oraz $\epsilon''(\omega)$ dla dielektryka z jednym czasem relaksacji

Z teorii Debye'a wynikają następujące wnioski.

Po pierwsze, jeżeli wszystkie relaksatory posiadają jeden czas relaksacji, to zależności:

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{1}{1 + x^2} \quad \text{oraz} \quad \frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{x}{1 + x^2} \quad (31)$$

w funkcji $x = \omega \tau$ powinny mieć jednakowy przebieg dla wszystkich dielektryków. Kształt tego przebiegu w skali liniowej i w skali logarytmicznej został pokazany na rys. 9.



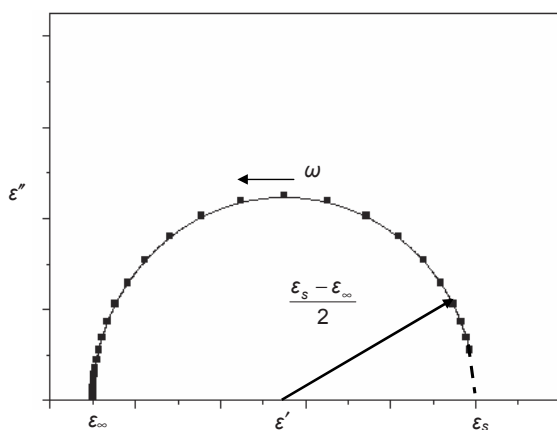
Rys. 9. Zależności dane równaniami (31) w skali liniowej i w skali logarytmicznej

Po drugie, odstępstwo od kształtu przewidzianego przez teorię Debye'a na tych krzywych świadczy o tym, że założenie, iż w materiale jest tylko jeden czas relaksacji, jest nieprawdziwe.

3.3. Wykres Cole'a—Cole'a

Wynikiem przedstawienia ε'' jako funkcji ε' na płaszczyźnie zespolonej będzie połowa okręgu, którego środek znajdzie się w punkcie $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ na osi odciętych. Tak powstały wykres nazywany jest **wykresem Cole'a—Cole'a** (rys. 10) [4].

W przypadku tylko jednego czasu relaksacji wykres Cole'a—Cole'a $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ powinien być półokręgiem. Jeżeli tak nie jest, czyli założenie, iż w materiale jest tylko jeden czas relaksacji, jest nieprawdziwe, to wykres Cole'a—Cole'a nie jest półokręgiem, o czym będzie mowa w następnych rozdziałach. Zaletą takiej prezentacji stanowi to, że nawet z dwóch punktów łatwo sporządzić półokrąg, co jest istotne w przypadkach, gdy dostępna aparatura nie pozwala na wykonanie pomiarów przenikalności elektrycznej dla wielu częstotliwości.



Rys. 10. Schemat wykresu Cole'a—Cole'a

3.4. Zależność czasu relaksacji od temperatury

Zwykle czas relaksacji w określony sposób zależy od temperatury. Na ogół wymienia się dwa modele przełączania polaryzacji, z których wynika ta zależność, mianowicie:

- model przechodzenia naładowanych cząstek w dielektryku z jednego położenia do drugiego przez barierę potencjału o wysokości U (ten model jest bardziej naturalny dla dielektryków stałych),
- model obrotu dipoli w cieczy o pewnej lepkości (bardziej naturalny dla dielektryków ciekłych).

Z pierwszego modelu otrzymuje się:

$$\tau = \frac{\pi}{\omega_0} e^{\frac{U}{kT}}. \quad (32)$$

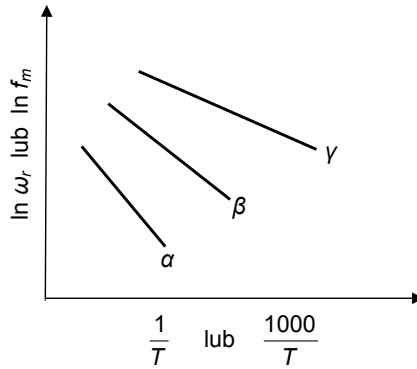
Z drugiego modelu otrzymuje się podobną zależność, gdyż lepkość cieczy w podobny sposób zależy od temperatury (opisuje to równanie Arrheniusa [5]). Ogólnie model drugi można więc zapisać w następujący sposób:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}}. \quad (33)$$

Zdarza się, że w niektórych materiałach (na przykład w polimerach) występuje jednocześnie kilka mechanizmów przełączania polaryzacji, którym odpowiada kilka zależności czasu relaksacji od temperatury. W takiej sytuacji użyteczne są wykresy $f_m(1/T)$, oparte na przekształceniach:

$$\begin{aligned}
 \tau &= \tau_{\infty} e^{\frac{E_a}{kT}} \rightarrow \ln \tau = \ln \tau_{\infty} + \frac{E_a}{kT} \\
 \tau &= \frac{1}{\omega_r} = \omega_r^{-1} \rightarrow -\ln \omega_r = -\ln \omega_{\infty} + \frac{E_a}{kT} \rightarrow E_a = k \cdot T \cdot \left(\ln \frac{\omega_{\infty}}{\omega_r} \right) \quad (34) \\
 \ln \omega_r &= \ln \omega_{\infty} - \frac{E_a}{kT} \qquad \ln f_m = \ln f_{\infty} - \frac{E_a}{kT} .
 \end{aligned}$$

Sposób prezentacji dla materiału, w którym istnieje kilka mechanizmów przełączania polaryzacji o różnych energiach aktywacji, pokazano schematycznie na rys. 11.

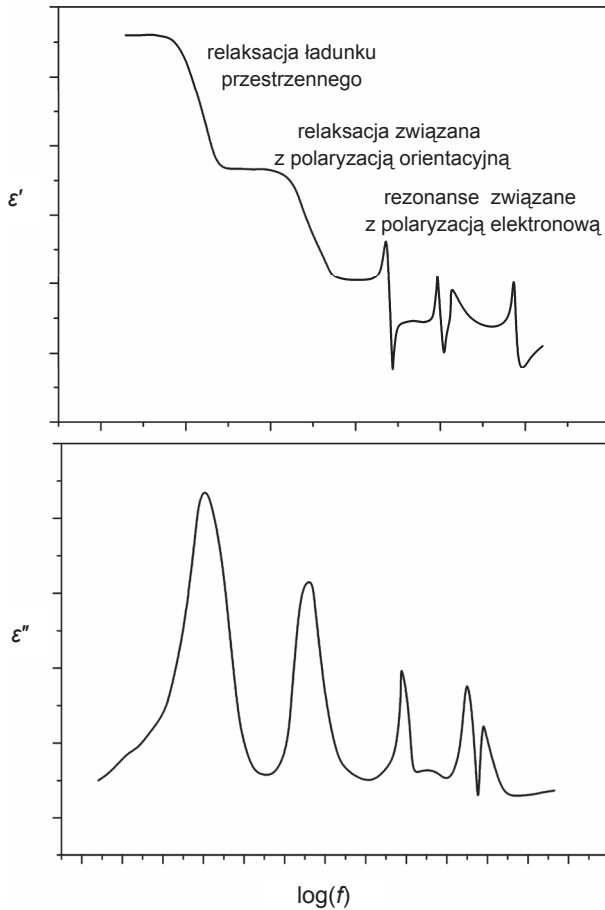


Rys. 11. Zależności $\ln \omega_r = f(1/T)$ dla materiału, w którym istnieje kilka mechanizmów przełączania polaryzacji

Z zależności tych można wyznaczyć energię aktywacji dla każdego z mechanizmów, a podstawiając otrzymane wyniki do równań (31) i (33), można zastąpić pomiary w funkcji częstotliwości pomiarami w funkcji temperatury. Czasami zdarza się, że pomiary takie są łatwiejsze do wykonania. Warunkiem poprawnego przeprowadzenia pomiarów jest jednak występowanie jednego czasu relaksacji dla każdego mechanizmu.

3.5. Wiele czasów relaksacji

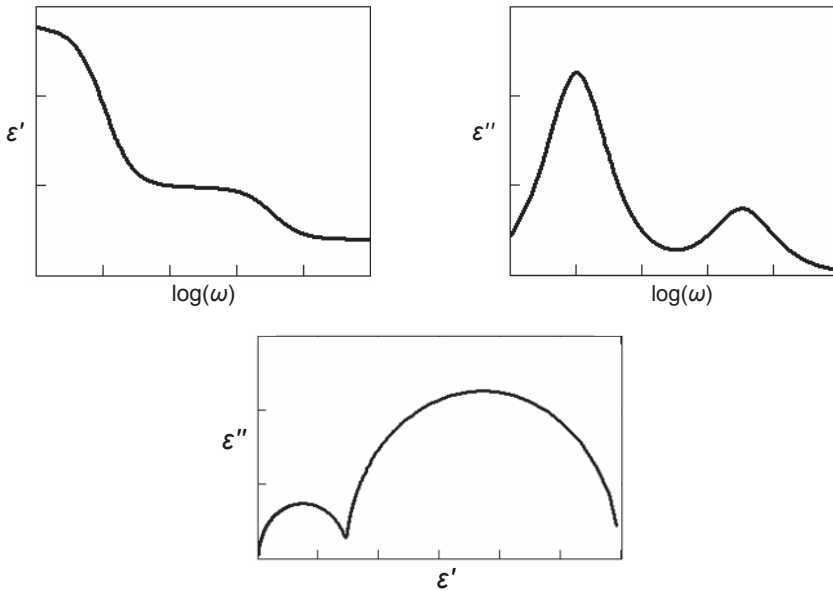
W materiale, w którym są różne mechanizmy polaryzacji, występują zjawiska dyspersyjne o różnych czasach relaksacji. Jeżeli są to czasy znacznie różniące się od siebie, to otrzymujemy zależności dyspersyjne, jak na rys. 12. Na rysunku tym pokazana jest również dyspersja o charakterze rezonansowym, o której będzie mowa w następnym rozdziale.



Rys. 12. Schematycznie pokazane zależności $\epsilon'(\log f)$ oraz $\epsilon''(\log f)$ dla dielektryka, w którym występuje kilka mechanizmów dyspersji o znacznie różniących się czasach relaksacji

3.6. Dwa czasy relaksacji

Na rys. 13 pokazano zależności dyspersyjne $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ oraz wykres Cole'a—Cole'a dla dielektryka, w którym występują dwa mechanizmy dyspersji o znacznie różniących się czasach relaksacji. Przypadki takie zdarzają się w praktyce, ale są dość rzadkie. W przypadku ciał stałych zwykle mamy do czynienia z ciągłym rozkładem czasów relaksacji, o czym będzie mowa dalej.



Rys. 13. Zależności $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ oraz wykres Cole'a—Cole'a dla dielektryka, w którym występują dwa mechanizmy dyspersji o znacznie różniących się czasach relaksacji

3.7. Ciągły rozkład czasów relaksacji

Jeżeli pojedyncze relaksatory mają czasy relaksacji zmieniające się w sposób ciągły w pewnym przedziale (co, jak wspomniano, często ma miejsce w ciałach stałych), to:

- zależność $\varepsilon'' = f(\omega)$ staje się szersza,
- ε''_{\max} przestaje być równe $\frac{1}{2} \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$,
- na wykresie Cole'a—Cole'a punkty nie leżą na półokręgu,
- każda grupa relaksatorów daje wkład w wyrażenie $d(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) = y(\tau)d\tau$, gdzie $y(\tau) = \frac{d(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{d\tau}$ jest **funkcją rozkładu**.

W praktyce większy sens fizyczny ma przyjęcie, że rozkład czasów relaksacji ma miejsce w skali logarytmicznej:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \cdot \int_0^\infty \frac{y(\ln \tau_D) d \ln \tau_D}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (35)$$

czyli

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{y(\ln \tau_D) d \ln \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad \text{oraz} \quad \varepsilon''(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{y(\ln \tau_D) \omega \tau_D \cdot d \ln \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2}. \quad (36)$$

Prowadzi to do związku:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau^{1-\gamma}} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau^{\alpha}}, \quad (37)$$

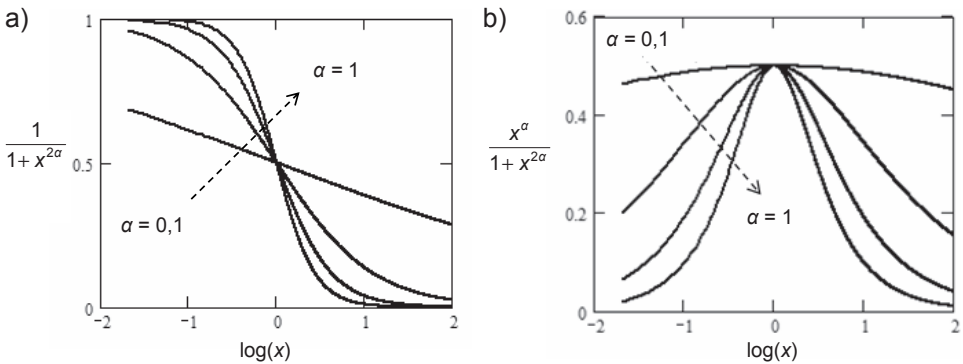
gdzie $0 < \alpha < 1$.

Tak zmodyfikowana formuła jest znana jako równanie Cole'a—Cole'a. Dla $\alpha = 1$ otrzymuje się równanie Debye'a (czyli jeden czas relaksacji). Przekształcenia podobne do przekształceń prowadzących do równań dyspersyjnych Debye'a pozwalają doprowadzić równanie Cole'a—Cole'a do postaci:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}},$$

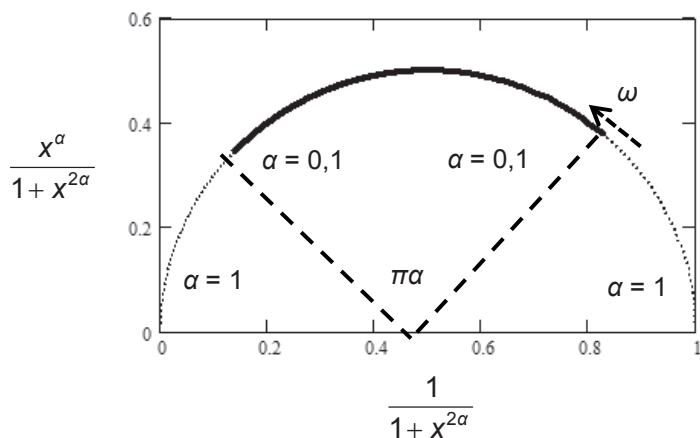
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau^{\alpha}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}}. \quad (38)$$

Podobnie jak w przypadku równań dyspersyjnych Debye'a, przekształcając równania Cole'a—Cole'a, można wykreślić znormalizowane zależności $\frac{1}{1+x^{2\alpha}}$ oraz $\frac{x^{\alpha}}{1+x^{2\alpha}}$. Wykresy takie dla różnych wartości parametru α pokazane zostały na rys. 14. Wykresy te sporządzone na podstawie danych doświadczalnych mogą pomóc w odpowiedzi na pytanie, czy występuje tylko jeden czas relaksacji.

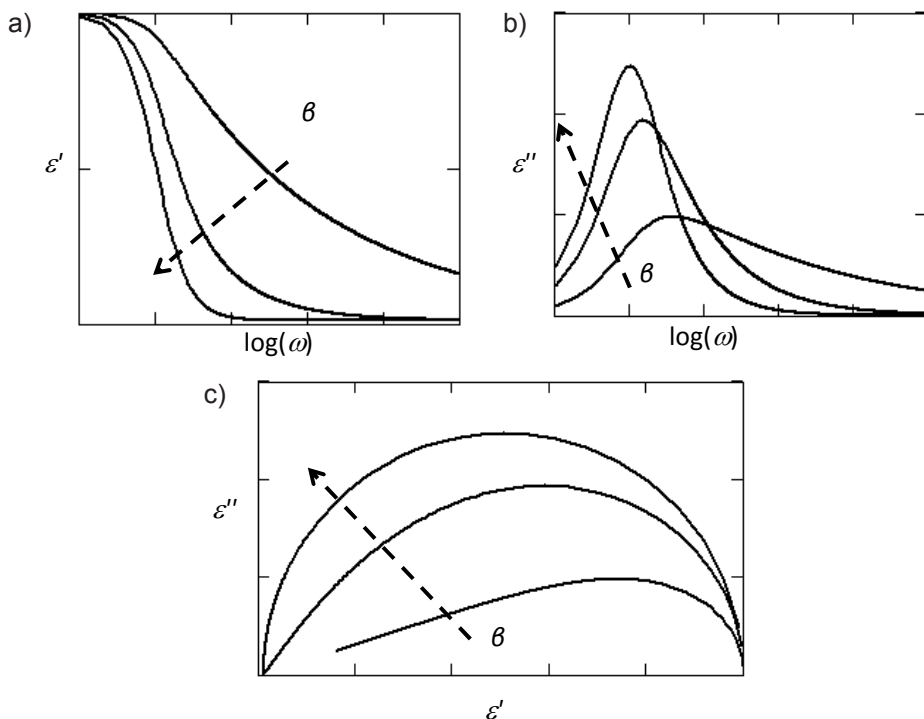


Rys. 14. Znormalizowane zależności: a) $\frac{1}{1+x^{2\alpha}}$ oraz b) $\frac{x^{\alpha}}{1+x^{2\alpha}}$ dla różnych wartości parametru α w równaniu Cole'a—Cole'a

W zależności od wartości parametru α na wykresie Cole'a—Cole'a pozostaje tylko część półokręgu (rys. 15). Na rysunku zaznaczono graniczne wartości przy różnych wartościach parametru α . Trzeba jednak pamiętać, że podobny



Rys. 15. Wykres Cole'a—Cole'a dla różnych wartości parametru α w równaniu Cole'a—Cole'a



Rys. 16. Schemat wpływu zmiany wartości parametru β , przy ustalonej wartości parametru α , a) zależność $\epsilon' = f(\log(\omega))$; b) zależność $\epsilon'' = f(\log(\omega))$; c) zależność $\epsilon'' = f(\epsilon')$

efekt daje zawężenie zakresu częstotliwości pomiarowych. Wartość parametru α dla materiałów, które spełniają równanie Cole'a—Cole'a, może być łatwo odczytana w sposób pokazany na rys. 16. Bardziej dokładnym sposobem wyznaczenia wartości parametru α jest dopasowanie (dofitowanie) do równania Cole'a—Cole'a.

3.8. Równanie Havriliaka—Negami

Havriliak i Negami w pracy [5] dokonali empirycznej modyfikacji równań Cole'a—Cole'a. W wyniku tej modyfikacji otrzymali równanie, które uwzględnia zarówno poszerzenie, jak i asymetrię krzywych dyspersyjnych [6]. Sytuacja taka ma często miejsce w polimerach. Wprowadzając do równania Cole'a—Cole'a dodatkowy parametr β , otrzymuje się równanie:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 - i\omega\tau^\alpha)^\beta}, \quad (39)$$

zwane równaniem Havriliaka—Negami. Współczynniki α i β opisują odpowiednio asymetrię i poszerzenie widma. Dla $\beta = 1$ równanie (39) jest równaniem Cole'a—Cole'a, a dla $\alpha = 1$ i $\beta = 1$ staje się równaniem Debye'a. Na rysunkach 16a—16c pokazano schematycznie, jak na zależności dyspersyjne dla hipotetycznego dielektryka wpływa zmiana wartości parametru β , przy ustalonej wartości parametru α .

W sytuacji, gdy potrzebne jest rozdzielenie równania Havriliaka—Negami na część rzeczywistą i urojoną, można skorzystać z równań [6]:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \frac{\cos(\beta\Phi)}{\left(\sqrt{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}}\right)^\beta}, \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{\sin(\beta\Phi)}{\left(\sqrt{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}}\right)^\beta}, \end{aligned} \quad (40)$$

gdzie

$$\Phi = \arctan \left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right). \quad (41)$$

Maksymalne straty występują przy częstości:

$$\omega_{\max} = \alpha \sqrt{\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2(\beta+1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi\alpha\beta}{2(\beta+1)}\right)}} \cdot \frac{1}{\tau}. \quad (42)$$

Łatwo sprawdzić, że dla $\alpha = 1$ oraz $\beta = 1$ równania (40) i (41) przechodzą w równania Debye'a.

3.9. Funkcje rozkładu czasów relaksacji w relaksorach

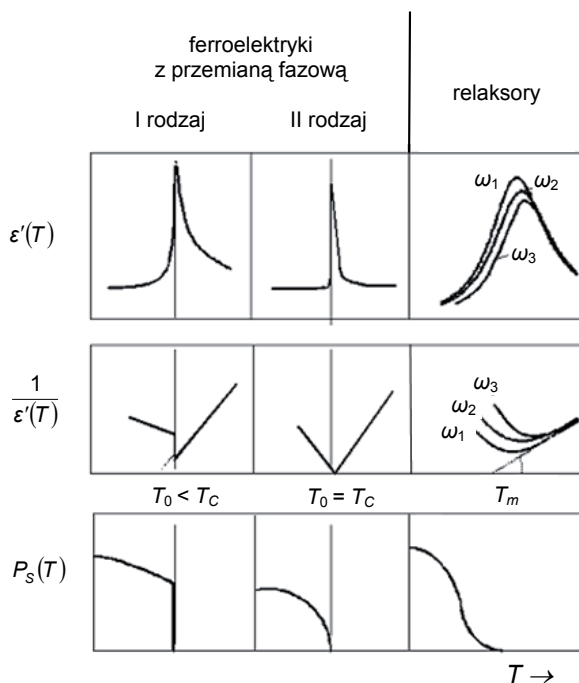
Materiałami, których właściwości są ściśle związane z rozkładem czasów relaksacji, są ferroelektryczne relaksory (RF). Nazwa „relaksory” odnosi się do tego, że występuje w nich zjawisko dyspersji przenikalności elektrycznej przy stosunkowo niskich częstotliwościach elektrycznego pola pomiarowego oraz silna zależność zjawisk dyspersyjnych od temperatury. Obserwowane zjawiska są często związane z rozmytą ferroelektryczną przemianą fazową, ale w skrajnych przypadkach nie jest ona obserwowana (przynajmniej jeśli chodzi o uporządkowanie dalekiego zasięgu).

Podstawowe makroskopowe właściwości relaksorów to między innymi:

- istnienie oznak przemiany fazowej tylko w skali mikroskopowej, natomiast brak oznak (lub niejednoznaczne oznaki) przemiany fazowej w skali makroskopowej;
- rozmyte maksimum $\epsilon(T)$, którego położenie w wyraźny i określony sposób zależy od częstotliwości pola pomiarowego; przenikalność elektryczna w pobliżu maksimum przyjmuje bardzo duże wartości w szerokim zakresie temperatur (~ 100 K);
- bardzo wyraźne odstępstwo od prawa Curie—Weissa (C—W) w otoczeniu T_m ;
- bardzo wąska i bardzo wolno zanikająca ze wzrostem temperatury pętla histerezy $P(E)$ widoczna jeszcze nawet przy temperaturze 200—300 K powyżej T_m ;
- różne metody badawcze dają różne wartości temperatur przemiany fazowej.

Podstawowe właściwości dielektryczne relaksorów pokazano schematycznie na rys. 17. Obecnie powszechnie uważa się, że wymienione charakterystyczne właściwości relaksorów są skutkiem powstawania polarnych nanoregionów (PNR) poniżej tzw. temperatury Burnsa (podczas chłodzenia). W wielu pracach stwierdzono, że w relaksorach, w odróżnieniu od „normalnych” ferroelektryków, maksimum przenikalności elektrycznej nie należy

wiązać bezpośrednio z przemianą fazową. Badania relaksorów były i nadal są szeroko prowadzone. Z jednej strony wynika to z dużych możliwości ich praktycznych zastosowań (pozycjonery, szybkie przetworniki elektrostrykcyjne itp.), z drugiej strony fizyka procesów relaksacji i ich związek z przemianą fazową są bardzo interesujące.



Rys. 17. Podstawowe właściwości dielektryczne relaksorów

W badaniach relaksorów szczególnie wiele uwagi poświęcono zjawiskom relaksacyjnym i przemianom fazowym relaksorowych ferroelektryków o silnym nieuporządkowaniu składu, na przykład $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ i $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) modyfikowanym lantanem (czyli PLZT) [7—10]. Na ogół przyjmuje się, że właściwości relaksorowe materiałów z tej grupy związane są z silnym nieuporządkowaniem ich struktury. Przykładem może być PMN, gdzie jony Mg^{+2} , Nb^{+4} są losowo rozłożone w pozycjach B struktury perowskitu, co jest źródłem przypadkowych pól (*random fields*) i przypadkowych wiązań (*random bonds*). Na takim założeniu oparta jest na przykład teoria sferycznego szkła dipolowego o przypadkowych wiązaniach SRBRF (Spherical Random Bonds Random Fields) [11—12].

Ogólnie można powiedzieć, że zależności dyspersyjne relaksorów są wynikiem ciągłego rozkładu czasów relaksacji. Do opisu tych zależności potrzebne są funkcje rozkładu czasów relaksacji.

Autor pracy [13] przyjął gaussowski rozkład czasów relaksacji:

$$g(z, T) = \frac{\sigma(T)}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\sigma(T)^2 (z - z_0(T))^2\right], \quad (43)$$

gdzie:

z — niezależna zmienna całkowania,
 $\sigma(T)$ — szerokość rozkładu.

W pracy [13] przyjęto stałą wartość σ , jednakże założenie, że szerokość rozkładu zależy od temperatury, daje lepsze możliwości opisu danych doświadczalnych. Po dokonaniu analizy danych doświadczalnych stwierdzono, że dla PMN dobrą zgodność z doświadczeniem otrzymujemy, przyjmując:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_\infty}{(T - T_\sigma)^\xi}, \quad (44)$$

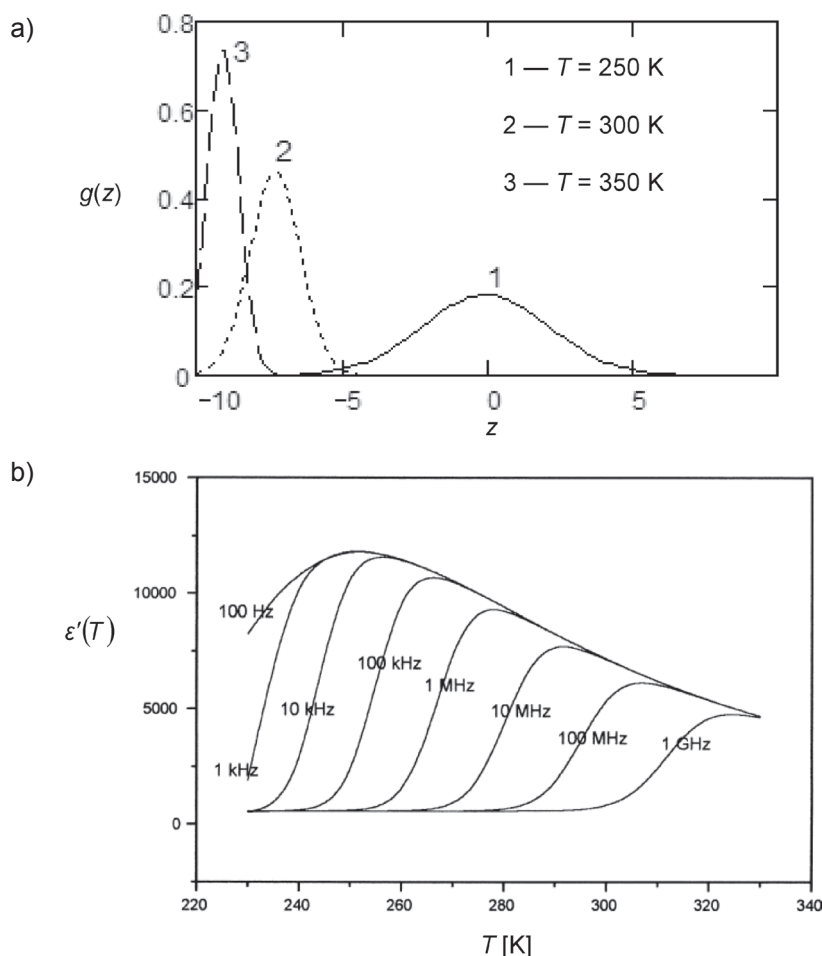
gdzie $\sigma_\infty = 2,69 \cdot 10^3$, $T_\sigma = 194$ K oraz $\xi = 1,61$ daje kształt krzywej Gaussa jak na rys. 18a.

Wykorzystując tak określoną funkcję rozkładu, można obliczyć zależności $\varepsilon'(T)$ oraz $\varepsilon''(T)$. W pracy [13] obliczenia takie wykonane zostały dla kryształów PMN (otrzymane zależności $\varepsilon'(T)$ pokazano na rys. 18b) i SBN; obliczenia te porównano z danymi doświadczalnymi z prac [14—16]. Trzeba jednak podkreślić, że konieczność podstawienia do równania (43) tak wielu zależnych od temperatury parametrów stawia jednoznaczność obliczeń $\varepsilon^*(T)$ pod znakiem zapytania.

Możliwa jest sytuacja, że zależność $T_m(\omega)$ jest typu Vogela—Fulchera (czyli $T_m - T_f \propto \omega_m^{-1}$), mimo że zależność średniego czasu relaksacji od temperatury jest typu Arrheniusa ($\tau \propto \exp\left(\frac{1}{T}\right)$). Temperatura T_f nie musi mieć bezpośredniego związku z zamrażaniem momentów dipolowych w temperaturze T_f (możemy więc mówić o fałszywym zamrażaniu — *false freezing*). Specyficzne zachowanie się przenikalności elektrycznej relaksatorów, zwłaszcza PMN i PMN-PT, może być spowodowane wystąpieniem równocześnie kilku czynników:

- spełnieniem prawa Curie—Weissa w fazie paraelektrycznej w wysokich temperaturach,
- zmianą średniego czasu relaksacji z temperaturą, które mogą być opisane równaniem Arrheniusa,
- poszerzeniem gaussowskim w skali logarytmicznej rozkładu czasów relaksacji podczas obniżania temperatury,
- pośrednim wpływem indukowanej polem elektrycznym lub spontanicznej przemiany fazowej do fazy ferroelektrycznej w znacznie niższych temperaturach.

Bezpośrednie określenie funkcji rozkładu z zależności $\varepsilon^*(\omega)$ z matematycznego punktu widzenia jest tzw. źle uwarunkowanym problemem (*ill-posed*



Rys. 18. a) Kształt funkcji rozkładu danej równaniem (43) w różnych temperaturach dla PMN;
b) zależności $\varepsilon'(T)$ obliczone w pracy [13] dla PMN

problem) [17]. W pracy [18] opisano metodę określania rozkładu czasów relaksacji na podstawie spektroskopii dielektrycznej. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna jest powszechnie stosowaną metodą badania dynamiki molekularnej w złożonych systemach, takich jak ciecze w warunkach bliskich zeszklenia i ciekłe kryształy (zob. np. [19]). Określenie funkcji rozkładu czasów relaksacji w pracy [18] oparte jest na rozwiązywaniu równania całkowego z wykorzystaniem metody regularyzacji. W publikacjach [20—21] zastosowanie takiego postępowania umożliwiło określenie funkcji rozkładu czasów relaksacji dla 0,5PMN-0,5PSN i 0,4PMN-0,3PSN-0,3PZN.

4

Polaryzacja rezonansowa

4.1. Drgania naładowanych cząsteczek w jednym wymiarze

Jak wspomniano w rozdziale 3.1, zachowaniem typowym dla ciał stałych jest zachowanie relaksacyjne. Są jednak pewne wyjątki od tej reguły. Na przykład w temperaturach bliskich temperaturze przemiany fazowej sieć dipoli może być na tyle „luźna” (tłumienie małe), że dochodzi do rezonansowego zachowania polaryzacji. W rozdziale 4. zostanie krótko opisane zachowanie rezonansowe.

W jednym wymiarze naładowane punktowe oscylatory drgające w kierunku x można opisać równaniem oscylatora tłumionego z siłą wymuszającą:

$$m \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + 2\beta' \cdot \frac{\partial x}{\partial t} + kx = F_0 e^{i\alpha t} = qE_0 e^{i\alpha t}, \quad (45)$$

gdzie:

- m — masa cząstki,
- β' — współczynnik tłumienia,
- k — stała sprężystości,
- q — ładunek drgającego punktu.

Pomijając szczegóły obliczeń, można stwierdzić, że rozwiązaniem tego równania jest funkcja:

$$x(\omega) = \frac{qE_0 e^{i\alpha t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega 2\beta'}, \quad (46)$$

gdzie ω_0 to częstość drgań własnych oscylatora określona przez wyrażenie:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (47)$$

Dla cząstek naładowanych ładunkiem q wychyleniu x towarzyszy pojawienie się momentu dipolowego $p = qx$ oraz polaryzacji $P = Np = Nqx$, gdzie N oznacza koncentrację momentów dipolowych w jednostce objętości. Po podstawieniu zależności $x(\omega)$ danej równaniem (45) otrzymuje się:

$$P = \frac{Nq^2 E_0 e^{i\alpha}}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega 2\beta'}. \quad (48)$$

Gdy weźmiemy pod uwagę, że:

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) E, \quad (49)$$

otrzymamy

$$\varepsilon^* = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 [m(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\beta'\omega]}. \quad (50)$$

Mnożąc licznik i mianownik przez $\varepsilon_0 [m(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\beta'\omega]$ po pewnych przekształceniach można doprowadzić równanie (50) do postaci:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= 1 + \frac{Nq^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{\varepsilon_0 [m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta'^2 \omega^2]}, \\ \varepsilon'' &= \frac{Nq^2 2\beta'\omega}{\varepsilon_0 [m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta'^2 \omega^2]}. \end{aligned} \quad (51)$$

Biorąc pod uwagę, że $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_s$, gdy $\omega \rightarrow 0$, oraz $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$, gdy $\omega \rightarrow \infty$, otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= 1 + \frac{Nq^2(\omega_0^2)}{\varepsilon_0 [m^2(\omega_0^2)^2]} = 1 + \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 [m^2(\omega_0^2)]}, \\ \varepsilon_\infty &= 1 + \frac{Nq^2 \omega^2}{\varepsilon_0 [-m^2 \omega^4 + 4\beta' \omega^2]} = 1 + \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 [-m^2 \omega^2 + 4\beta']}, \\ \Delta\varepsilon &= \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 [m^2(\omega_0^2)]} - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 [-m^2 \omega^2 + 4\beta']}. \end{aligned} \quad (52)$$

oraz

$$1 = \varepsilon_{\infty} - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0[-m^2\omega^2 + 4\beta']}. \quad (53)$$

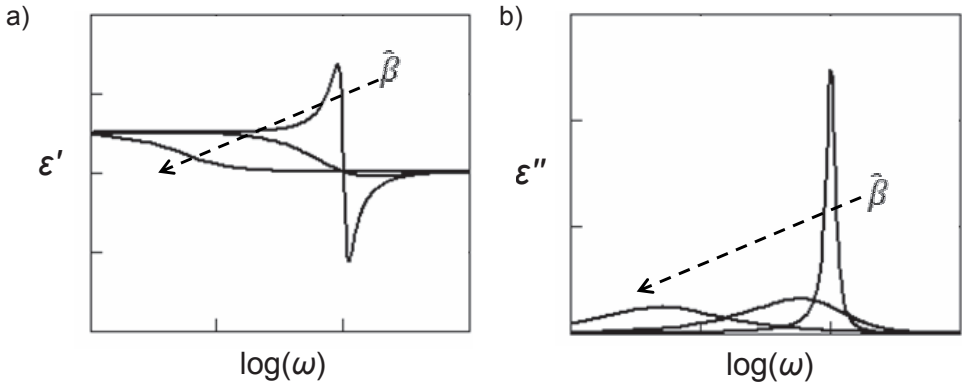
Po podstawieniu powyższego wyrażenia do wzoru (49) otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= \varepsilon_{\infty} - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0[-m\omega^2 + 4\beta']} + \frac{Nq^2}{\varepsilon_0[m(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\beta'\omega]} = \\ &= \varepsilon_{\infty} + \frac{Nq^2 \cdot [m(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\beta'\omega]}{\varepsilon_0[m(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\beta'\omega] \cdot [m(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\beta'\omega]} - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0[-m\omega^2 + 4\beta']} = \\ &= \varepsilon_{\infty} - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0[-m\omega^2 + 4\beta']} + \frac{Nq^2 \cdot [m(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\beta'\omega]}{\varepsilon_0[m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta'^2\omega^2]}. \end{aligned} \quad (54)$$

Po przekształceniach można równanie (54) doprowadzić do postaci:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + i2\beta' \frac{\omega}{\omega_0}}. \quad (55)$$

Na rys. 19 pokazano wykresy zależności ε' oraz ε'' od częstości w skali logarytmicznej dla różnych wartości współczynnika tłumienia oraz takiego samego czasu τ .



Rys. 19. Wykresy części rzeczywistej (a) oraz części urojonej (b) przenikalności elektrycznej opisanej równaniem (55) dla różnych wartości współczynnika tłumienia oraz ustalonego τ

Dla dużego tłumienia można pominąć wyrażenie $\frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ i równanie to przechodzi w równanie Debye'a:

$$\epsilon^* \approx \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1+i\omega\tau}, \quad (56)$$

gdzie

$$\tau = \frac{2\beta'}{\omega_0^2}.$$

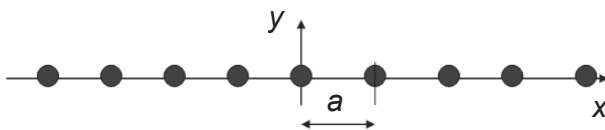
Dla małego tłumienia ($\beta' \rightarrow 0$) otrzymuje się wzór na przenikalność rezonansową:

$$\epsilon^* \approx \epsilon' \approx \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}. \quad (57)$$

W przedziale częstości $\omega_0 < \omega < \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}}$ przenikalność elektryczna obliczona z wyrażenia (57) miałaby wartość ujemną (co widać na rys. 19a). W rzeczywistym materiale tak być nie może, co oznacza, że musi stać się coś nadzwyczajnego, czyli musi wystąpić przemiana fazowa. Bardziej szczegółowo zachowanie się przenikalności elektrycznej podczas przemian fazowych w ferroelektrykach będzie omówione w rozdziale 4.3.

4.2. Rodzaje (mody) drgań w jednowymiarowej sieci krystalicznej

W jednowymiarowej sieci zbudowanej z węzłów **jednego rodzaju** możliwe są dwa rodzaje drgań: poprzeczne (*transverse* — *T*) i podłużne (*longitudinal* — *L*). Na rys. 20 pokazano schemat jednowymiarowego łańcucha drgających węzłów sieci.



Rys. 20. Schemat sieci jednowymiarowej zbudowanej z jednego rodzaju węzłów (a — parametr komórki takiej sieci)

W przypadku drgań poprzecznych — przyjmując, że zaburzenie rozchodzi się w kierunku x , a drgania odbywają się w kierunku y i są to drgania harmoniczne — równanie źródła można zapisać następująco:

$$y = A \cdot \sin(\omega \cdot t). \quad (58)$$

W jednowymiarowej sieci krystalicznej — inaczej niż w sznurze ciągłym — zmienna x może przyjmować tylko takie wartości, dla których są węzły sieci, czyli $x = na$ (a — stała sieci, n — numer węzła). Wyrażenie opisujące wychylenie punktu odległego od źródła o $x = na$ w chwili czasu t ma postać:

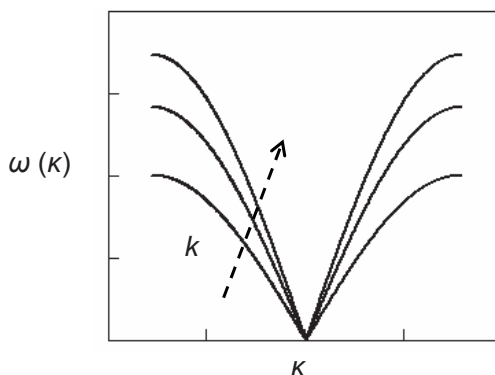
$$y(x, t) = A \cdot \sin(\omega \cdot t - \kappa \cdot x) = A \cdot e^{i(\omega t - \kappa x)} = A \cdot e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} na\right)}, \quad (59)$$

gdzie κ — liczba falowa.

Na każdy węzeł sieci siły sprężystości działają z obu stron. Prowadzi to do następującej zależności dyspersyjnej:

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}(1 - \cos \kappa a)} = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \cdot \left| \sin \frac{\kappa a}{2} \right|. \quad (60)$$

Na rys. 21 została pokazana przykładowa zależność dyspersyjna $\omega(\kappa)$ wynikająca z równania (60) po ograniczeniu do I strefy Brillouina.



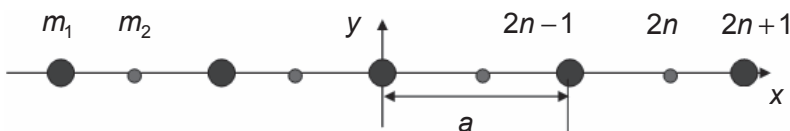
Rys. 21. Przykładowa zależność dyspersyjna $\omega(\kappa)$ dana równaniem (60) dla różnych wartości parametru k i takiej samej wartości m po ograniczeniu do I strefy Brillouina

W przypadku fal podłużnych (L) drgania zachodzą w kierunku x , dlatego wychylenie należy oznaczyć inną literą, na przykład $\xi(x, t)$. Prędkość fazowa fali może być obliczona przy założeniu, że faza jest stała, czyli:

$$\omega t - \kappa x = \text{const} \rightarrow \frac{\partial}{\partial t}(\omega t - \kappa x) = 0 \rightarrow \omega = \kappa \frac{\partial x}{\partial t} \rightarrow v = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\omega}{\kappa}. \quad (61)$$

Jeżeli nie ma dyspersji (czyli $v = \text{const}$), to $\omega \propto \kappa$.

W przypadku jednowymiarowej sieci zbudowanej z **dwóch rodzajów węzłów** o masach m_1 i m_2 (jak na rys. 22) oprócz drgań poprzecznych (T) i podłużnych (L) możliwe są także drgania akustyczne (A), gdy masy drgają w zgodnej fazie, i drgania optyczne (O), gdy masy drgają w przeciwnych fazach. Na węzeł o numerze n działają siły z obu stron.



Rys. 22. Schemat sieci jednowymiarowej zbudowanej z dwóch rodzajów węzłów: (a — parametr komórki takiej sieci; m_1, m_2 — masy drgających cząsteczek). Obliczenia w tekście przeprowadzone są dla węzła o numerze n

$$\begin{aligned} m_1 \frac{\partial^2 \xi_{2n}}{\partial t^2} &= k(\xi_{2n+1} - \xi_{2n-1} - 2\xi_{2n}) \\ m_2 \frac{\partial^2 \xi_{2n+1}}{\partial t^2} &= k(\xi_{2n+2} - \xi_{2n} - 2\xi_{2n+1}). \end{aligned} \quad (62)$$

Rozwiązanie w postaci fal bieżących można przedstawić następującymi równaniami:

$$\begin{aligned} \xi_{2n} &= A_1 \cdot e^{i(\omega t - \kappa \cdot 2na)} \\ \xi_{2n+1} &= A_2 \cdot e^{i[\omega t - \kappa \cdot (2n+1)a]}. \end{aligned} \quad (63)$$

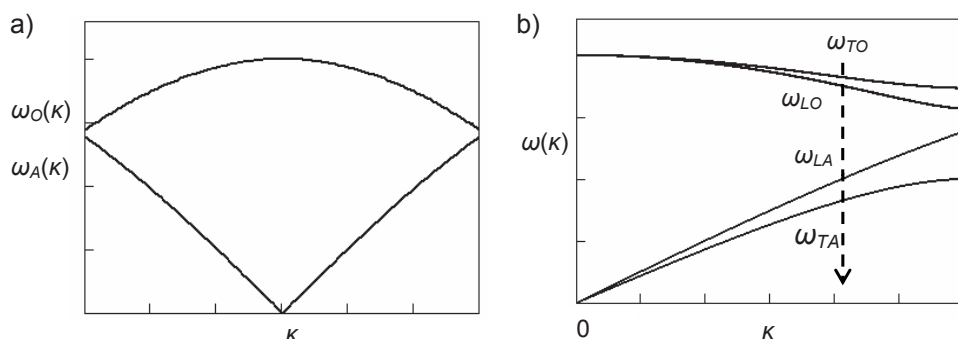
Następnie po obliczeniu pierwszych i drugich pochodnych oraz dokonaniu odpowiednich podstawień do równań (62) rozwiązanie układu równań przyjmuje postać:

$$\omega(\kappa) = \sqrt{k \cdot \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \pm \sqrt{k \cdot \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \cdot \sin^2 \kappa \cdot a}{m_1 \cdot m_2}}. \quad (64)$$

Wzór ten można nieco uprościć, podstawiając $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$. Znak „+” dotyczy gałęzi optycznych (O) (drgania cząstek w przeciwfazie) $\lambda_{\max} \rightarrow \infty$, liczba falowa $\rightarrow 0$, natomiast znak „-” dotyczy gałęzi akustycznych (A) (drgania cząstek w zgodnej fazie) $\lambda_{\min} = 2a$, liczba falowa $\rightarrow 1/2a$. Po uwzględnieniu

możliwości wystąpienia drgań podłużnych i poprzecznych otrzymuje się cztery rodzaje drgań (zwanymi też gałęziami lub modami) — TA , LA , TO , LO . W przypadku sieci z większą ilością węzłów, a także sieci w trzech wymiarach liczba możliwych rodzajów drgań jest jeszcze większa.

Na rys. 23a i 23b pokazano zależności $\omega(\kappa)$ dla obu rodzajów modów. Jak widać, częstość drgań optycznych w żadnym miejscu I strefy Brillouina nie powinna być równa zero (pod pierwiastkiem jest znak +). Wyjątkiem są przemiany fazowe w ferroelektrykach, podczas których następuje „mięknienie” jednego z rodzajów drgań optycznych (czyli $\omega_0 \rightarrow 0$). Pokazano to schematycznie na rys. 23b. Koncepcja miękkiego modu leży u podstaw dynamicznej teorii ferroelektryków [22].



Rys. 23. Zależności dyspersyjne $\omega(\kappa)$ dla obu rodzajów modów: a) schemat porównujący zależności dyspersyjne dla modów optycznych i akustycznych; b) schemat pokazujący, na czym polega mięknienie jednego z modów TO

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na kilka kwestii. Po pierwsze, w przypadku naładowanych węzłów sieci (czyli jonów) moment dipolowy dają gałęzie optyczne. Po drugie, w rzeczywistych sieciach cząsteczki nie mogą wychylać się w nieskończoność, co oznacza, że trzeba uwzględnić anharmonizm oscylatorów, a także, po trzecie, nie uwzględnia się tłumienia (przy dużym tłumieniu koncepcja miękkiego modu traci sens). Należy także pamiętać, że w sieciach trójwymiarowych κ jest wektorem i właściwości dyspersyjne ω zależą od kierunku (na osi poziomej wykresów na rys. 23a i 23b będzie jedna ze składowych wektora κ).

4.3. Elementy teorii dynamicznej ferroelektryków

W tym podrozdziale zostaną przedstawione założenia dynamicznej teorii ferroelektryków [22—24].

Analiza ferroelektrycznych przemian fazowych jest możliwa przy następujących założeniach:

— występuje anharmonizm oscylatorów; dla drgań poprzecznych można to zapisać w następujący sposób:

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + 2 \cdot \beta' \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + k_1 y + k_2 y^3 + k_5 y^5 = F = gE, \quad (65)$$

— węzły drgającej sieci posiadają ładunki elektryczne przeciwnego znaku; zakładamy, że moment dipolowy p (a w konsekwencji również polaryzacja P) jest proporcjonalny do wychylenia (dla drgań poprzecznych):

$$P = qyN, \quad y = \frac{P}{qN}, \quad \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{1}{qN} \cdot \frac{\partial P}{\partial t}, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{1}{qN} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}, \quad (66)$$

gdzie N to koncentracja dipoli.

Uwzględniając zależności (65), równanie anharmonicznego oscylatora tłumionego (64) można doprowadzić do postaci:

$$\mu \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \nu \frac{\partial P}{\partial t} + \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = E_0 \cdot e^{i\alpha t}, \quad (67)$$

gdzie

$$\mu = \frac{m}{q^2 N}, \quad \nu = \frac{2\beta'}{q^2 N}, \quad \alpha = \frac{k_1}{2 \cdot q^2 N}, \quad \beta = \frac{k_2}{q^4 N^3}, \quad \gamma = \frac{k_5}{q^6 N^5}. \quad (68)$$

Dla polaryzacji niezależnej od czasu (przypadek statyczny) pochodne po czasie się zerują i otrzymujemy:

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0. \quad (69)$$

Stanowi to warunek minimum gęstości energii swobodnej w teorii termodynamicznej Landaua, Ginzburga, Devonshire'a (LGD). Oznacza to, że teoria termodynamiczna LGD jest szczególnym (statycznym) przypadkiem teorii dynamicznej, a współczynniki α , β , γ są współczynnikami rozwinięcia gęstości energii swobodnej w szereg potęgowy w tej teorii. W szczególności $\alpha \approx \alpha_0(T - T_0)$.

Jeżeli jednak założyć, że materiał nie jest ferroelektrykiem, czyli ograniczyć się do wyrazu αP , to drgania w sieciach z momentami dipolowymi można opisać równaniem:

$$\mu \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \nu \frac{\partial P}{\partial t} + \alpha P = E_0 \cdot e^{i\omega t}. \quad (70)$$

Teraz należy poszukiwać rozwiązania równania (70) w postaci $P = P_0 \cdot e^{i\omega t}$. W tym celu obliczamy pierwszą i drugą pochodną wyrażenia (70), a po czasie otrzymujemy:

$$P = P_0 \cdot e^{i\omega t} \rightarrow \frac{\partial P}{\partial t} = i \cdot \omega \cdot P_0 \cdot e^{i\omega t} \rightarrow \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\omega^2 \cdot P_0 \cdot e^{i\omega t}. \quad (71)$$

Po podstawieniu obliczonych pochodnych do równania (69) otrzymuje się:

$$-\mu\omega^2 P_0 e^{i\omega t} + i\nu\omega P_0 e^{i\omega t} + \alpha P_0 e^{i\omega t} = E_0 e^{i\omega t}. \quad (72)$$

Gdy podzielimy obydwie strony przez $e^{i\omega t}$, równanie przybiera postać:

$$-\mu\omega^2 P_0 + i\nu\omega P_0 + \alpha P_0 = E_0. \quad (73)$$

Biorąc pod uwagę, że $P = (\varepsilon - 1) \cdot \varepsilon_0 E$, natomiast $P_0 = (\varepsilon^* - 1) \cdot \varepsilon_0 E$, otrzymujemy:

$$-\mu\omega^2 \cdot (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 E_0 + i\nu\omega (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 E_0 + \alpha (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 E_0 = E_0. \quad (74)$$

Podzielenie obydwóch stron równania (74) przez E_0 prowadzi do:

$$\begin{aligned} & -\mu\omega^2 \cdot (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 + i\nu\omega (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 + \alpha (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 = 1, \\ & -\mu\omega^2 \varepsilon^* \varepsilon_0 + \mu\omega^2 \varepsilon_0 + i\nu\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 - i\nu\omega \varepsilon_0 + \alpha \varepsilon^* \varepsilon_0 = 1, \\ & \varepsilon^* \varepsilon_0 (-\mu\omega^2 + i\nu\omega + \alpha) = 1 - \varepsilon_0 (\mu\omega^2 + i\nu\omega), \\ & \varepsilon^* = \frac{1 - \varepsilon_0 (\mu\omega^2 + i\nu\omega)}{\varepsilon_0 (-\mu\omega^2 + i\nu\omega + \alpha)}. \end{aligned} \quad (75)$$

Można też przekształcić uprzednio wyprowadzony w rozdziale 4.1 wzór dla dyspersji rezonansowej:

$$\begin{aligned}
\varepsilon^* &= 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \cdot [m \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\beta'\omega]} = \\
&= 1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \left[\frac{m}{q^2 N} \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{2i\beta'\omega}{q^2 N} \right]} = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega]} = \\
&= \frac{\varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega]}{\varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega]} + \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega]} = \\
&= \frac{\varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega] + 1}{\varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega]} = \frac{1 - \varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega]}{\varepsilon_0 \cdot [\mu \cdot (\omega_0^2 - \omega^2) + i\nu\omega]}.
\end{aligned} \tag{76}$$

Z zaprezentowanych rozważań wynika, że gdy $\omega \gg \omega_0$ oraz $\alpha = \mu\omega_0^2$, wzory (74) i (75) stają się identyczne.

Ponadto dla $\omega \rightarrow 0$ otrzymuje się jako szczególny przypadek:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{\varepsilon_0 \alpha} = \frac{1}{\varepsilon_0 \alpha_0 T} = \frac{C}{T}, \tag{77}$$

a więc prawo Curie dla dielektryków niebędących ferroelektrykami lub prawo Curie—Weissa dla ferroelektryków:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{\varepsilon_0 \alpha} = \frac{1}{\varepsilon_0 \alpha_0 (T - T_0)} = \frac{C}{T - T_0}. \tag{78}$$

Ponieważ $\alpha = \mu\omega_0^2$, a $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$, to $\omega_0^2 = \frac{\alpha_0}{\mu}(T - T_0)$, co oznacza, że częstość rezonansowa jednego z rodzajów drgań ω dąży do zera, gdy $T \rightarrow T_0$ (mięknienie jednego z modów, bo również $k \rightarrow 0$).

W temperaturze T_0 następuje zmiana znaku α , można więc napisać:

$$\begin{aligned}
\varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{1}{\alpha(T) - \mu\omega^2 + i\nu\omega} & \text{dla } T > T_0 \\
\varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{1}{-\alpha(T) - \mu\omega^2 + i\nu\omega} & \text{dla } T < T_0.
\end{aligned} \tag{79}$$

Po uwzględnieniu anharmonizmu (ferroelektryki) wzory przybierają postać:

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{1}{\alpha(T) - \mu\omega^2 + i\nu\omega} \quad \text{dla } T > T_0 \\ \varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{1}{-4\alpha(T) - \beta P_s^2(T) - \mu\omega^2 + i\nu\omega} \quad \text{dla } T < T_0.\end{aligned}\quad (80)$$

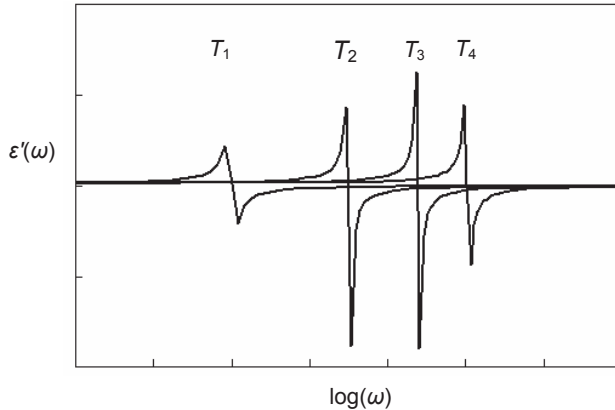
Wskazuje to na rezonansowy charakter dyspersji ε . Można udowodnić, że częstość, przy której następuje rezonans $\omega_0 = \omega_{TO}$, co prowadzi do następujących postaci:

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{TO}^2} + i2\beta' \frac{\omega}{\omega_{TO}^2}} \quad \text{dla } T > T_0, \\ \varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{1}{-4\alpha(T) - \beta P_s^2(T) - \mu\omega^2 + i\nu\omega} \quad \text{dla } T < T_0.\end{aligned}\quad (81)$$

Uwzględniając, że częstością ω_0 jest częstość modu TO , otrzymuje się:

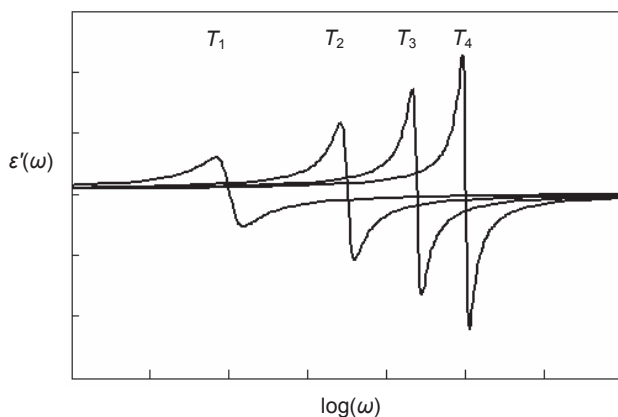
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{TO}^2(T)} + i2\beta' \frac{\omega}{\omega_{TO}^2(T)}}. \quad (82)$$

Na rys. 24 pokazano zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej w różnych temperaturach dla małego tłumienia.



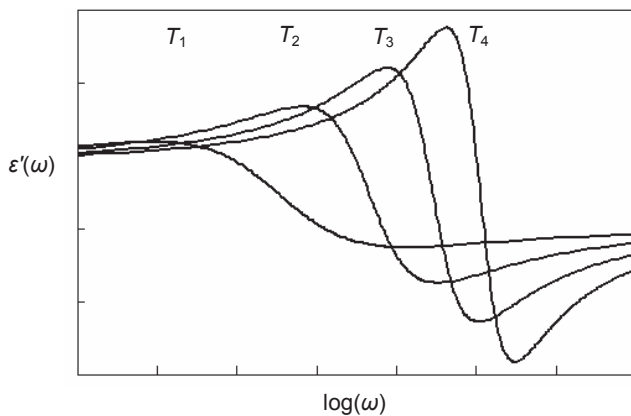
Rys. 24. Zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej od $\log(\omega)$ w różnych temperaturach dla małego tłumienia $T_1 < T_2 \dots < T_4$, co oznacza, że obniżenie temperatury powoduje zmniejszenie się częstości rezonansowej

Na rys. 25 pokazano zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej w różnych temperaturach dla średniego tłumienia.



Rys. 25. Zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej od $\log(\omega)$ w różnych temperaturach dla średniego tłumienia $T_1 < T_2 \dots < T_4$

Przy dalszym wzroście tłumienia pojęcie miękkiego modu stopniowo traci sens i teoria dynamiczna zaczyna zawodzić, co pokazano na rys. 26 dla bardzo dużego tłumienia.

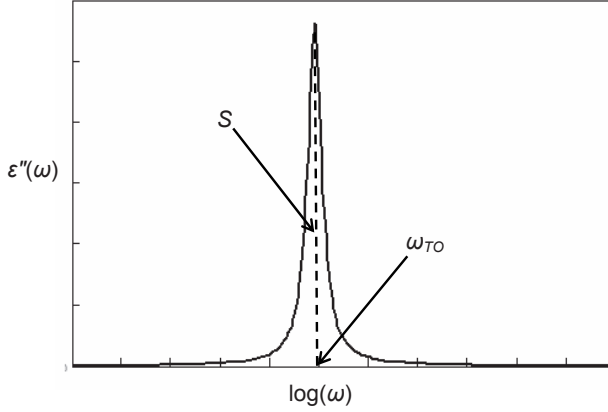


Rys. 26. Zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej od $\log(\omega)$ w różnych temperaturach dla bardzo dużego tłumienia $T_1 < T_2 \dots < T_4$

Warto pokazać zarys wyprowadzenia związku Lyddane'a—Saxa—Teller'a. Równania Kramersa—Kroeniga (K—K) można zapisać w postaci:

$$\begin{cases} \varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^\infty \varepsilon''(\omega') \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^\infty [\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_\infty] \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{cases} \quad (83)$$

Na rys. 27 pokazano, że ε'' ma wyraźne maksimum. Maksimum to odpowiada częstotliwości ω_{TO} , przy której $\varepsilon'(\omega_{TO}) = \varepsilon_s = \text{const.}$

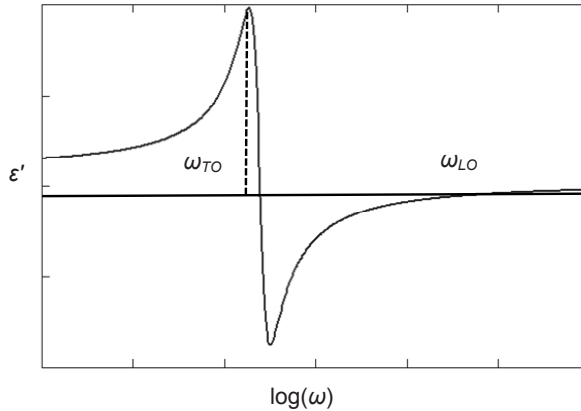


Rys. 27. Rysunek pokazujący, że ε'' ma wyraźne maksimum dla częstotliwości ω_{TO}

Oznacza to, że w drugim z równań Kramersa—Kroeniga (83) można wyłączyć przed całkę następujące wyrażenie:

$$\varepsilon''(\omega_{TO}) \equiv S = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\omega'}. \quad (84)$$

Dla małego tłumienia $\omega'(\omega_{TO}) < 0$, natomiast gdy $\omega \rightarrow \infty$, to $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty > 0$. Oznacza to, że w przedziale $\omega_{TO} \rightarrow \infty$ musi być taka wartość ω , dla której $\varepsilon'(\omega) = 0$ (jest to ω_{LO}), czyli $\varepsilon'(\omega_{LO}) = 0$ (rys. 28).



Rys. 28. W przedziale $\omega_{TO} \rightarrow \infty$ musi być taka wartość ω , dla której $\varepsilon'(\omega) = 0$ (jest to ω_{LO})

Po podstawieniu $\omega = \omega_{LO}$ oraz relacji (84) do drugiego równania K—K możemy otrzymać związek Lyddane’a—Sachsa—Teller’a:

$$-\varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega_{LO}^2} \approx \frac{2}{\pi} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') d\omega'}{\omega'} \approx \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2} (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}), \quad (85)$$

$$-\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2} \rightarrow -\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s} = \frac{\omega_{TO}^2}{-\omega_{LO}^2} \rightarrow \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s} = \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} = \frac{\omega_0^2}{\omega_{LO}^2}. \quad (86)$$

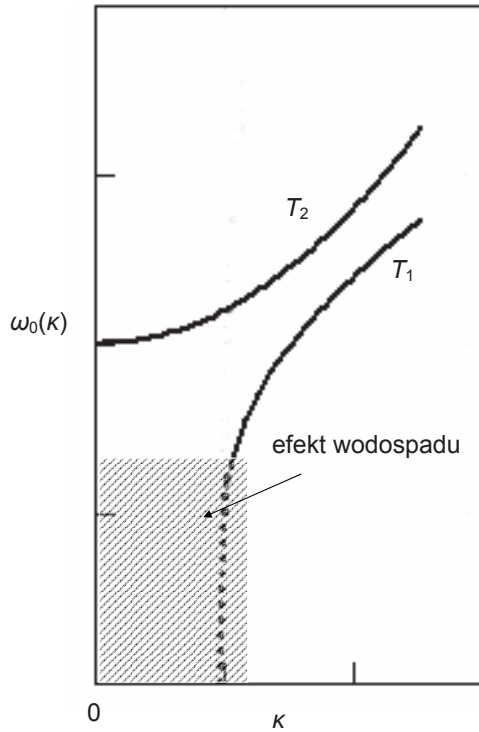
Można stwierdzić, że w przypadku ferroelektryków (a zwłaszcza ferroelektryków o strukturze typu perowskitu) przejścia fazowe są spowodowane mięknieniem jednego z modów drgań TO i jego kondensacją w centrum I strefy Brillouina. Ponieważ częstość tego modu jest związana ze statyczną przenikalnością elektryczną związkiem Lyddane’a—Sachsa—Teller’a, to $1/\varepsilon \propto \omega_0^2$ i zmniejszanie się do zera odwrotności przenikalności elektrycznej zgodnie z prawem Curie—Weissa ($1/\varepsilon \propto (T - T_{CW})$) oznacza, że częstość modu TO również dąży do zera. Bardziej ogólnie częstość modu TO związana jest z temperaturą prawem Cochran’a:

$$\omega_0^2 = A \cdot (T - T_0). \quad (87)$$

Podstawowymi metodami badania miękkich modów, a w związku z tym również przemian fazowych są metoda nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz metoda rozpraszania światła i spektroskopia w podczerwieni. Wykorzystuje się przy tym fakt, że musi być równocześnie spełniona zasada zachowania energii i zasada zachowania pędu w postaci wektorowej. Do badania modów akustycznych wykorzystuje się rozpraszanie Brillouina (BS), a do badania modów optycznych — rozpraszanie Ramana (RS).

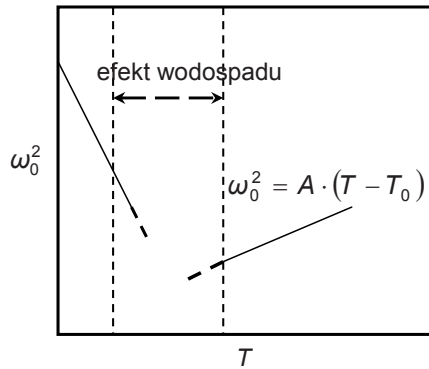
4.4. Dynamika relaksorów

W sieci relaksorów — inaczej niż w normalnych ferroelektrykach — nie stwierdzono jednoznacznie mięknienia modów TO . W odpowiednio wysokich temperaturach można zidentyfikować mod, który zachowuje się podobnie jak miękki mod w normalnych ferroelektrykach. W pewnym zakresie temperatur eksperymentalne badanie modu, o którym była mowa w poprzednich zdaniach, jest jednak praktycznie niemożliwe, ponieważ mod ten jest silnie tłumiony i następuje prawie pionowy spadek $\hbar\omega$ do zakresu akustycznego (tzw. efekt wodospadu — *waterfall effect*) [25—26] przy pewnej wartości wektora falo-
wego $|\kappa_{wf}|$ (rys. 29).



Rys. 29. Efekt wodospadu na zależności $\omega(\kappa)$ dla relaksorów. Efekt ten występuje w zakreskowanym obszarze. $T_2 > T_1$

Ten charakterystyczny mod w wysokich temperaturach (T_2) spełnia prawo Cochрана, co zostało zaprezentowane na rys. 30.



Rys. 30. Wykres prawa Cochрана dla relaksorów

W pracy [27] stwierdzono, że w przypadku PMN temperatura krytyczna w prawie Cochрана (T_0) jest bliska temperaturze Burnsa T_d .

5

Zjawiska dyspersyjne w ceramice ferroelektrycznej

W „normalnych” ferroelektrykach — inaczej niż w relaksorach — na ogół przyjmuje się, że położenie maksimum przenikalności nie zależy od częstotliwości pola pomiarowego i jest związane bezpośrednio z temperaturą przemiany fazowej. Jednakże w pewnych przypadkach również w ceramice ferroelektrycznej mamy do czynienia z dyspersją przenikalności elektrycznej. W pracy [28] zestawiono różne mechanizmy dyspersji w ceramikach ferroelektrycznych. Mechanizmy te zostaną w skrócie opisane w dalszej części rozdziału w kolejności od najniższych do najwyższych częstotliwości.

5.1. Relaksacja ładunku przestrzennego spowodowana defektami powstającymi podczas spiekania

Częstotliwość relaksacji ładunku przestrzennego f_r jest określona w dużej mierze przez chemię defektów, a ta zależy od warunków technologicznych. Jako przykład można podać pracę [29], w której badano ceramikę $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ spiekaną w wysokiej oraz niskiej temperaturze. Ceramika spiekana w niskiej temperaturze wykazuje jedno maksimum zależności $\epsilon(T)$ w temperaturze przemiany fazowej. W związku z niską temperaturą spiekania wartość przenikalności w maksimum jest dość niska. Po spiekaniu tej samej ceramiki w wyższej temperaturze wartość przenikalności w maksimum wzrasta, ale pojawia się dodatkowe rozmyte maksimum, którego położenie silnie zależy od częstotliwości pola pomiarowego. Eksperyment ten pokazał, że przyczyną niskoczęstotliwościowej dyspersji są w tym przypadku defekty związane z ucieczką ołowiu podczas spiekania.

5.2. Relaksacja przenikalności elektrycznej związana ze ścianami domenowymi

Relaksacja przenikalności elektrycznej jest ściśle związana z domieszkami i defektami punktowymi.

Można wyróżnić dwie główne przyczyny relaksacji ścian domenowych:

- procesy przełączania domen związane z pętlą histerezy $P(E)$ (silniejszy efekt),
- małe oscylacje ścian domenowych występujące podczas pomiaru przenikalności elektrycznej w słabych zmiennych polach (słabszy efekt).

Niskoczęstotliwościowa dyspersja związana z tymi czynnikami występuje na ogół w zakresie $0,5\text{--}10^3$ Hz, a częstotliwość dyspersji zależy między innymi od orientacji i rozmiarów domen. Do tego rodzaju zjawisk dyspersyjnych można zaliczyć zjawiska opisane w rozdziale 8.2.

5.3. Relaksacja przenikalności elektrycznej na wysokich częstotliwościach

Zjawiska dyspersyjne na wysokich częstotliwościach ($\sim 10^7\text{--}10^{10}$ Hz) mogą być związane z piezoelektrycznymi rezonansami domen lub drganiami łańcuchów sieciowych. Z tego względu ten zakres częstotliwości ma duże znaczenie, gdyż pozwala badać na przykład przemiany fazowe. W wielu materiałach ferroelektrycznych o strukturze perowskitu częstotliwość dyspersji przypada właśnie na ten zakres częstotliwości.

Silna dyspersja dielektryczna została zaobserwowana w tytanie baru przez autorów pracy [30]. Jako przyczynę takiej dyspersji ustalono rezonans ziaren, tak więc jest ona ściśle związana z mikrostrukturą. Natomiast w polidomenowym monokryształ (w którym nie ma ziaren) dyspersja przenikalności elektrycznej w zakresie częstotliwości od 10^6 Hz do 10^8 Hz jest uwarunkowana głównie piezoelektrycznym rezonansem pojedynczych domen.

6

Multiferroiki, multirelaksory i birelaksory

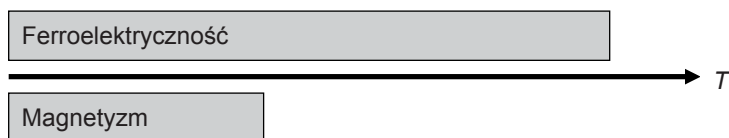
6.1. Multiferroiki — ogólne pojęcia

Materiały multiferroikowe mogą posiadać dwie lub więcej właściwości ferroicznych, takich jak ferromagnetyzm, ferroelektryczność, ferroelastyczność i ferrotoroidalność, w tej samej fazie. Obecnie jednak większość badaczy, używając nazwy multiferroiki, ma na myśli materiały, w których współlistnieją właściwości ferro-, ferri- lub antyferromagnetyczne i ferroelektryczność. Multiferroiki są interesujące ze względu na ich zastosowania praktyczne (niekiedy jedynie potencjalne), jak również na możliwość badania podstaw fizycznych zjawisk w nich występujących [31—34].

Praktyczne zastosowania multiferroików związane są ze sprzężeniem ich podsieci, co pozwala na przykład na przełączanie polaryzacji elektrycznej polem magnetycznym i odwrotnie — przełączanie wektora namagnesowania polem elektrycznym (efekty magnetoelektryczny i elektromagnetyczny występują nie tylko w multiferroikach). Jeżeli sprzężenie pomiędzy podukładami elektrycznym i magnetycznym zachodzi w ramach jednej fazy (w sensie geometrycznym), to taki multiferroik nazywamy jednofazowym. Sprzężenie podukładów elektrycznego i magnetycznego można zrealizować również w inny sposób, na przykład w materiałach kompozytowych, warstwach, ale nie jest to już multiferroik jednofazowy. Mówi się wówczas o multiferroikach dwufazowych (lub więcej). Oddziaływanie składnika elektrycznego na magnetyczny i odwrotnie realizowane jest wówczas za pośrednictwem na przykład oddziaływania mechanicznego lub elektromechanicznego poprzez granicę faz, na przykład granicę ziaren.

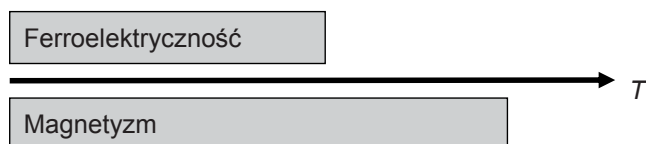
Wyróżnia się dwa typy multiferroików jednofazowych. W przypadku multiferroików typu I ferroelektryczność i magnetyzm mają różne źródła, słabo zależne od siebie. W związku z tym sprzężenie zwrotne między podsystemami elektrycznym i magnetycznym w tych multiferroikach jest słabe, a ferroelektryczność sięga wyższych temperatur niż magnetyzm (rys. 31). Polaryzacja spontaniczna jest duża i wynosi od $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ do $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Przykładami

takich materiałów są: $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, BiFeO_3 i YMnO_3 . Materiały te nazywane są w niektórych pracach „starymi multiferroikami”.



Rys. 31. Relacja między ferroelektrycznością i magnetyzmem w multiferroikach typu I

W przypadku multiferroików typu II ferroelektryczność i magnetyzm mają te same źródła, silnie zależne od siebie. Sprężenie zwrotne między podsystemami elektrycznym i magnetycznym w tych multiferroikach jest silne, a ferromagnetyzm sięga wyższych temperatur niż ferroelektryczność (rys. 32). Polaryzacja spontaniczna jest bardzo mała, rzędu $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (a więc znacznie poniżej możliwości praktycznych zastosowań). Przykładami takich materiałów są: TbMnO_3 [35] i MnWO_4 . Materiały te nazywane są „nowymi multiferroikami”.



Rys. 32. Relacja między ferroelektrycznością i magnetyzmem w multiferroikach typu II

W ewentualnych zastosowaniach praktycznych multiferroików szczególne znaczenie ma zjawisko magnetoelektryczne. W chwili obecnej znane są jedynie dwa magnetoelektryki, w których zjawisko to występuje w temperaturze pokojowej: BiFeO_3 (BF; żelazian bizmutu jest multiferroikiem) oraz Cr_2O_3 (tlenek chloru nie jest multiferroikiem). Poważną niedogodnością BiFeO_3 jest duże przewodnictwo elektryczne, które bardzo utrudnia stosowanie tego materiału na przykład w elementach pamięciowych.

Wiele multiferroików wykazuje również właściwości relaksorowe (na przykład [36—37]) będące konsekwencją występowania nanoregionów polarnych (*polar nanoregions* — PNR) na przykład w wyniku istnienia niejednorodności składu w skali nanometrycznej [38]. W tym zakresie multiferroiki o właściwościach relaksorowych nie różnią się od pozostałych relaksorów. Jest jednak pewna grupa materiałów, w których występują zjawiska relaksacyjne w przypadku dipoli zarówno elektrycznych, jak i magnetycznych. Na przykład w pracy [39], badając nieuporządkowany roztwór stały $0,8\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $0,2\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, stwierdzono, że jest on magnetoelektrycznym relaksorem, który wykazuje szerokie i zależne od częstotliwości maksima zarówno przenikalności elektrycznej, jak i podatności magnetycznej. Typowemu dla relaksorów zachowaniu, któ-

re można opisać równaniem Vogela—Fulchera, towarzyszy znaczna anomalia magnetyczna świadcząca o sprzężeniu magnetoelektrycznym. Oznacza to, że zaobserwowano efekt magnetoelektryczny w układzie niewykazującym uporządkowania dalekiego zasięgu.

6.2. Multirelaksory i birelaksory — ogólne pojęcia

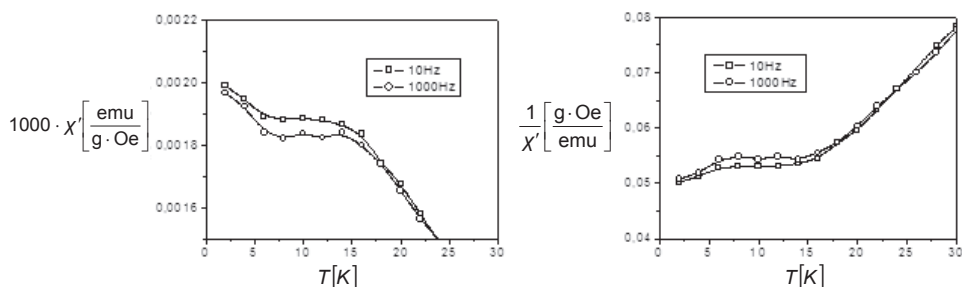
Ostatnio duże nadzieje na ewentualne zastosowania birelaksorów wiąże się z tym, że w niektórych z nich sprzężenie podukładów elektrycznego i magnetycznego jest związane ze wspólnymi obrotami dipoli obu rodzajów we wspólnych obszarach polarnych. Birelaksory łączą właściwości relaksorów ferroelektrycznych i magnetycznych. Materiały o uporządkowaniu bliskiego zasięgu elektrycznym i magnetycznym są bardzo rzadkie, ale ich potencjalne praktyczne znaczenie może być bardzo duże, ponieważ można spodziewać się równoczesnego przełączania dipoli elektrycznych i magnetycznych poprzez mechanizm obrotu wspólnych obszarów polarnych. Mezoskopowy model układu posiadającego równocześnie właściwości relaksorowe ferroelektryczne, jak i relaksorowe ferromagnetyczne został przedstawiony w pracy [40]. Przykładem materiału, który wykazuje uporządkowanie bliskiego zasięgu zarówno dipoli elektrycznych, jak i momentów magnetycznych w pobliżu temperatury pokojowej, jest roztwór stały $x\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3(\text{PFW})-(1-x)\text{PbTiO}_3$ ($x = 0,8$) (PFW-PT) [41].

Żelazo-wolframian ołowiu $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW) jest ferroelektrycznym relaksorem z nieuporządkowaną strukturą typu perowskitu ABO_3 , w której jony Fe^{3+} i W^{6+} są rozmieszczone przypadkowo w położeniach B wewnątrz oktaedrow tlenowych BO_6 [42—43]. PFW wykazuje rozmyte maksimum przenikalności elektrycznej w temperaturze około -93°C , którego położenie silnie zależy od częstotliwości pola pomiarowego [43—44]. PFW i jego właściwości dielektryczne były znane już od dawna [35, 45]. Podobnie jak w przypadku innych relaksorów o strukturze typu perowskitu zawierających ołów, temperatura PFW, w której występuje maksimum, może być łatwo przesuwana w stronę wyższych temperatur przez dodanie PbTiO_3 [46].

Na bazie żelazo-wolframianu ołowiu oparte są roztwory inne stałe $x[\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3]-(1-x)[\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3]$ (oznaczenia skrótowe PFW-PZT lub PZTFW $x \sim 0,40 < x < 0,20$). W pracach Kumara i współpracowników [45, 47] w roztworach stałych PFW-PZT otrzymywanych w postaci cienkich warstw opisano efekt wyłączania polaryzacji elektrycznej polem magnetycznym w temperaturze pokojowej. Jednakże w pracy [48] zakwestionowano samoistość tego efektu, albowiem w próbkach ceramicznych nie stwierdzono jego występowania. Natomiast w pracy [49] Kumar i inni wykazali istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu zarówno dipoli elektrycznych, jak i magnetycznych

w warstwach epitaksjalnych 0,4PZT-0,6PFW otrzymywanych techniką PLD, co wskazuje jednoznacznie na birelaksorową naturę tego zjawiska. W celu zbadania nanoregionów polarnych i nanoregionów magnetycznych wykorzystano trzy różne techniki: spektroskopię Ramana, spektroskopię dielektryczną i technikę magnetyczną zwaną „*temperature-dependent zero-field magnetic susceptibility*”.

W pracy [50] zaprezentowano badania właściwości antyferromagnetycznych i lokalnego magnetycznego uporządkowania w multiferroikowych materiałach ceramicznych $x\text{PZT}-(1-x)\text{PFW}$; autorzy badań poszukiwali optymalnego stosunku PZT/PFW. Badając zależność podatności magnetycznej od temperatury, stwierdzono, że składy bliskie PFW, tj. dla $x < 0,37$, wykazują wyraźne maksimum podatności magnetycznej χ' w funkcji temperatury. Położenie tego maksimum nieznacznie przesuwają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem pola pomiarowego. Wskazuje to, że układ dipoli magnetycznych nie ma dość czasu na odpowiedź na szybciej zmieniające się pole magnetyczne. Równocześnie stwierdzono, że $\chi''(T)$ zaczyna być różne od zera poniżej temperatur, w których występują maksima χ' . Świadczy to o tym, że za te maksima odpowiedzialna jest powolna relaksacja magnetycznych momentów. Dla nieco większych wartości x maksimum przekształca się w anomalię na zależności $\chi'(T)$, co można wyjaśnić w ten sposób, że PZT jest paramagnetykiem, a maksima χ' występują tylko w PFW. Tego rodzaju anomalię potwierdziły również pomiary magnetyczne dla próbek wykonanych i badanych z udziałem autora (rys. 33).



Rys. 33. Zależności $1000 \cdot \chi'(T)$ oraz $1/\chi'(T)$ dla ceramiki 0,45PZT-0,55PFW

Sanchez i inni [51] otrzymali jednofazowy materiał $(1-x)(\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3)-x(\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3)$ dla $x = 0,3$ oraz $x = 0,4$ o niskich stratach dielektrycznych, będący w temperaturze pokojowej multiferroikiem o właściwościach porównywalnych z BiFeO_3 . Materiał wykazuje kwadratową magnetyczną pętlę histerezy o wartości magnetyzacji nasycenia $0,1 \text{ emu/g}$ w temperaturze 22°C i polaryzacji nasycenia $P_r = 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, która wzrasta do $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w wysokotemperaturowej fazie tetragonalnej. Roztwór PZT-PFT jest w pokojowej temperaturze multiferroikiem o najniższych stratach, co jest bardzo istotne dla zastosowań tego materiału.

W pracach [52—53] przedstawiono doniesienia o birelaksorach na bazie żelazianu bizmutu. Soda i inni w pracy [53] opisali formowanie uporządkowania bliskiego zasięgu zarówno elektrycznego, jak i magnetycznego oraz magnetycznych nanoregionów w monokryształach roztworu stałego $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$, gdzie $x \approx 0,33$ (oznaczenie skrótowe 0,66BFO-0,33BT). Czysty BiFeO_3 wykazuje w temperaturze pokojowej romboedryczną deformację komórki elementarnej. W roztworze stałym $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ występuje morfotropowa przemiana fazowa pomiędzy fazą romboedryczną i regularną dla $x \approx 0,33$, której towarzyszą anomalie przenikalności elektrycznej i magnetycznej. Soda i inni [53] przeprowadzili wszechstronne badania monokryształów $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ z $x \approx 0,33$, oraz $x \approx 0,40$. W przypadku $0,66\text{BiFeO}_3\text{-}0,33\text{BaTiO}_3$ stwierdzono występowanie nowego rodzaju superparamagnetyzmu. Rozmiar obszarów magnetycznych określony z krzywej magnesowania jest zgodny z rozmiarem PNR odpowiadających za właściwości relaksorowe ferroelektryczne. Zostało to potwierdzone w badaniach temperaturowych zmian rozmiarów domen magnetycznych i PNR, przeprowadzonych z wykorzystaniem dyfrakcji neutronów. Ponieważ te same domeny są odpowiedzialne za właściwości zarówno elektryczne, jak i magnetyczne, można oczekiwać silnego sprzężenia pomiędzy nimi.

7

Dyspersja a przewodnictwo zmiennoprądowe

7.1. Uwagi ogólne

W idealnych dielektrykach prądy stałe nie powinny płynąć, gdyż przerwa energetyczna jest bardzo duża i nie powinno być nośników w pasmie przewodnictwa. Jednakże w każdym rzeczywistym materiale w temperaturach wyższych od -273°C pojawiają się defekty punktowe, liniowe itp., których koncentracja w sposób jednoznaczny zależy od temperatury. Defekty te powodują powstanie poziomów energetycznych w pasmie wzbronionym (podobnie jak atomy domieszek), a ich charakter jest donorowy lub akceptorowy. W konsekwencji wraz ze wzrostem temperatury wzrasta liczba swobodnych nośników w pasmie przewodnictwa (podobnie jak w półprzewodnikach). Zależność stałoprądowego przewodnictwa od temperatury określa wzór:

$$\sigma_{DC}(T) = \sigma_{\infty} \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}}, \quad (88)$$

gdzie E_a jest energią aktywacji.

Zmiennoprądowe przewodnictwo elektryczne jest wielkością zespoloną daną wzorem:

$$\sigma_{AC}^*(T, \omega) = \sigma_{DC}(T) + \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(T, \omega) + i \varepsilon_0 \omega \varepsilon'(T, \omega). \quad (89)$$

Dwa pierwsze człony wyrażenia (89) stanowią część rzeczywistą zmiennoprądowego przewodnictwa właściwego:

$$\sigma'_{AC}(T, \omega) = \sigma_{DC}(T) + \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(T, \omega), \quad (90)$$

oznaczaną zwykle po prostu σ .

Uogólnieniem zależności (90) jest uniwersalne prawo potęgowe Jonshera [54, 55]:

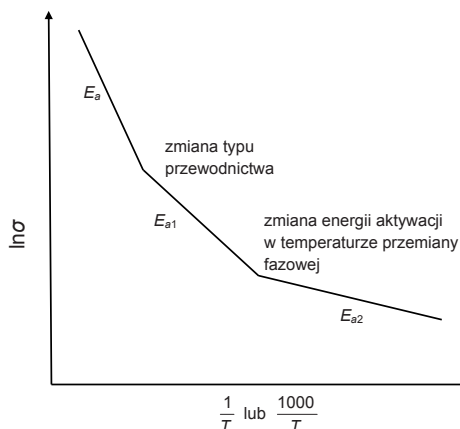
$$\sigma(T, \omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s, \quad (91)$$

gdzie $0 < s < 1$.

W dielektrykach ze szczególnym uwzględnieniem ferroelektryków i relaksorów mogą mieć miejsce następujące efekty związane z przewodnictwem elektrycznym:

- zmiana energii aktywacji w pewnej temperaturze,
- zmiana typu przewodnictwa,
- wpływ przemiany fazowej na przewodnictwo,
- w fazie ferroelektrycznej wpływ struktury domenowej na przewodnictwo,
- w ceramice wpływ ziaren i granic międzyziarnowych.

Niektóre z tych efektów zostały pokazane na rys. 34.



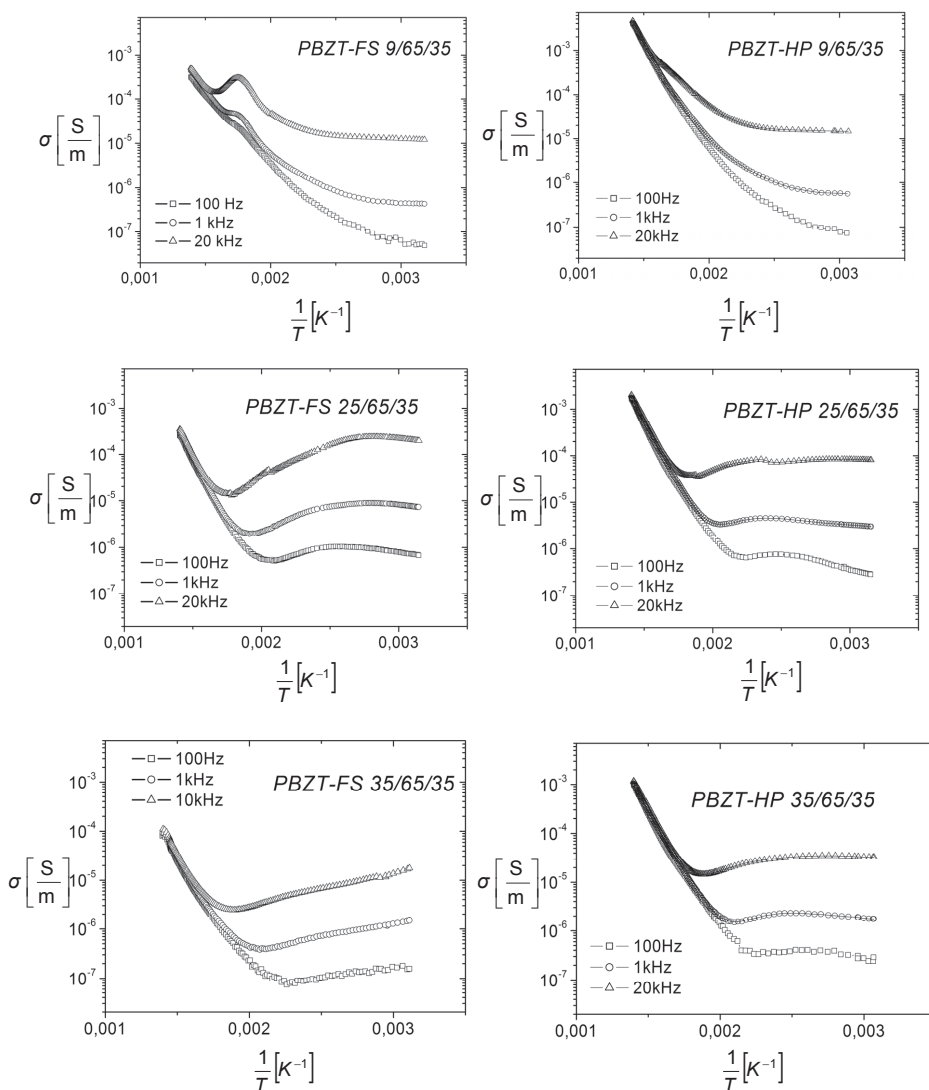
Rys. 34. Niektóre efekty związane z przewodnictwem elektrycznym w ferroelektrykach

7.2. Dyspersja i przewodnictwo zmiennoprądowe w roztworach stałych o właściwościach ferroelektrycznych i relaksorowych

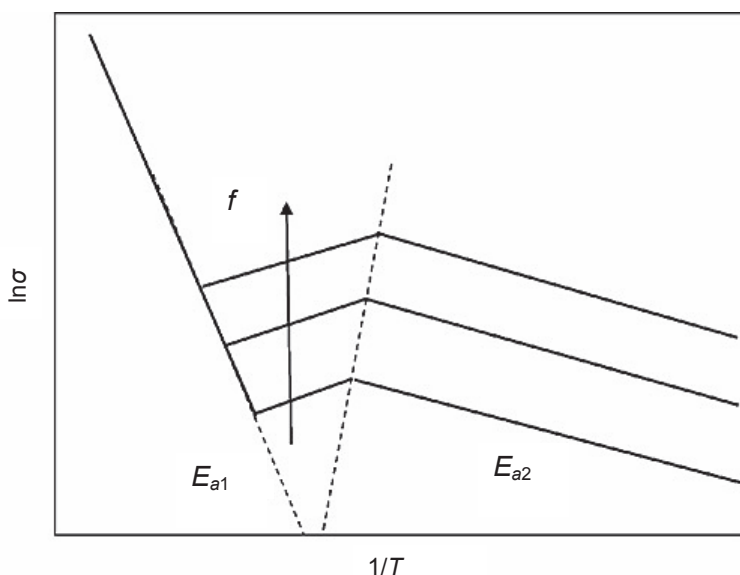
W pracy [56] badano właściwości dielektryczne i ferroelektryczne oraz przewodnictwo elektryczne ceramiki PBZT z proszków otrzymanych metodą zol-żel. Końcowe spiekanie przeprowadzono swobodnie (CS) oraz metodą prasowania na gorąco (HP). Przewodnictwo zmiennoprądowe obliczano ze wzoru:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \operatorname{tg} \delta \rightarrow \varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \rightarrow \sigma_{AC} \approx \varepsilon_0 \omega \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (92)$$

Oznacza to, iż przyjęto założenie, że można pominąć σ_{DC} . Wyniki pomiarów pokazano na rys. 35, a zaobserwowane prawidłowości schematycznie przedstawiono rys. 36.



Rys. 35. Zależności $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dla ceramiki PBZT spiekanej swobodnie (FS) i prasowanej na gorąco (HP) według [56]



Rys. 36. Prawidłowości zaobserwowane dla ceramiki PBZT według [56]

Z rys. 36 wynika, że dwa obszary o energiach aktywacji E_{a1} oraz E_{a2} rozdzielone są obszarem, w którym przewodnictwo elektryczne zmniejsza się ze wzrostem temperatury (efekt PTC). Ze wzrostem częstotliwości efekt ten występuje w coraz szerszym zakresie temperatur. Szerokość tego obszaru zależy także od składu ceramiki PBZT i technologii jej otrzymywania.

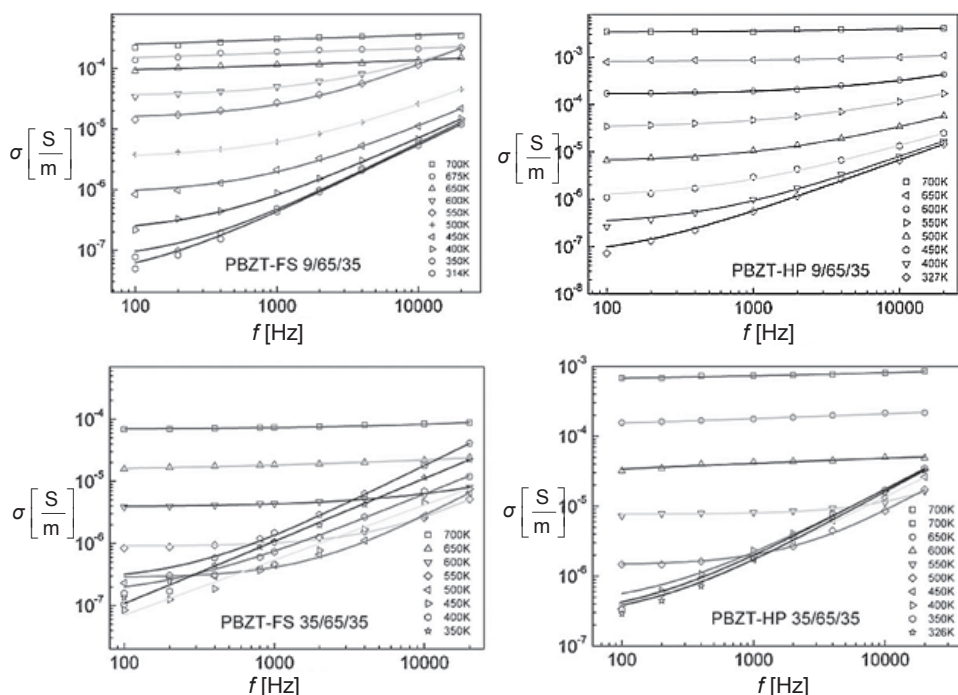
Tabela 1

Energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego dla ceramiki PBZT
otrzymanej różnymi technologiami

| Skład ceramiki | E_{a1} [eV] | E_{a2} [eV] | Skład ceramiki | E_{a1} [eV] | E_{a2} [eV] |
|------------------|---------------|---------------|------------------|---------------|---------------|
| PBZT-FS 9/65/35 | 0,671 | 0,103 | PBZT-HP 9/65/35 | 1,022 | 0,207 |
| PBZT-FS 25/65/35 | 1,067 | 0,088 | PBZT-HP 25/65/35 | 1,027 | 0,152 |
| PBZT-FS 35/65/35 | 1,029 | — | PBZT-HP 35/65/35 | 0,933 | 0,121 |

W tabeli 1 pokazano obliczone wartości energii aktywacji w przedziałach temperatur jak na rys. 36.

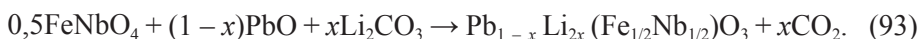
Na rys. 37 przedstawiono zależność przewodnictwa zmiennoprądowego od częstotliwości. Z rysunku wynika, że w niskich temperaturach anomalie przewodnictwa zmiennoprądowego są większe w przypadku próbek spiekanych swobodnie (FS) niż w przypadku próbek spiekanych technologią gorącego prasowania (HP).



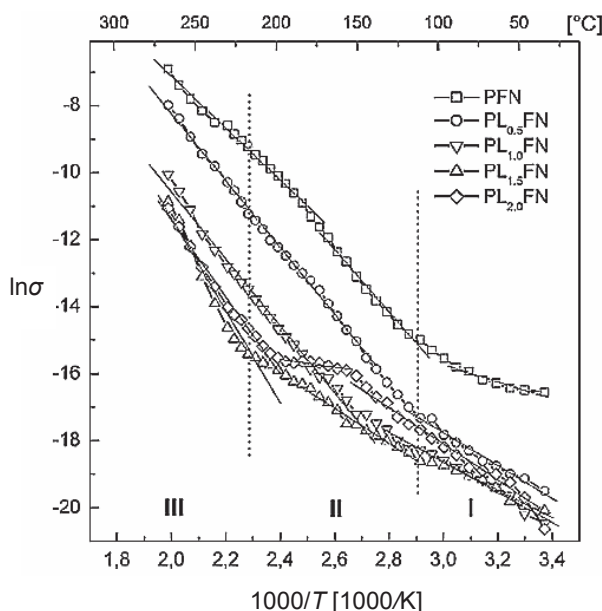
Rys. 37. Zależność przewodnictwa zmiennoprądowego od częstotliwości dla ceramiki PBZT spiekanej swobodnie (FS) i prasowanej na gorąco (HP) według [56]

7.3. Zjawiska dyspersyjne i przewodnictwo zmiennoprądowe w multiferroikach

W przypadku ferroelektryków niskie przewodnictwo elektryczne jest na ogół dość łatwe do osiągnięcia. Bardziej skomplikowana sytuacja ma zazwyczaj miejsce w przypadku multiferroików jednofazowych o strukturze typu perowskitu. Jony odpowiedzialne za właściwości magnetyczne (zwłaszcza Fe) powodują znaczny wzrost przewodnictwa elektrycznego. Przykładem może tu być żelazo-niobian ołowiu (PFN). Istnieje możliwość obniżenia przewodnictwa elektrycznego tego materiału przez dodanie domieszki litu. W pracy [57] zostały przedstawione rezultaty badań ceramiki PFN i PFN domieszkowanej Li w różnej koncentracji (PFN:Li). Prowadzone wcześniej badania wpływu domieszki Li na przewodnictwo PFN zaprezentowano w pracach [58—59]. Lit wprowadzano w postaci Li_2CO_3 zgodnie z reakcją:



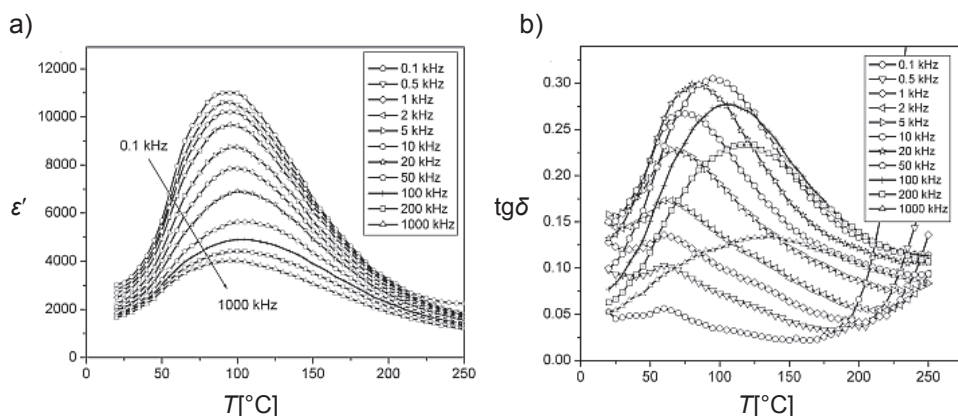
Tak otrzymane próbki oznaczano skrótowo PL_xFN . Ceramika była otrzymana z tlenków metodą dwustopniowej syntezy. Rezultaty badań przedstawione w pracach [57—59] pokazały, że wprowadzenie w odpowiedniej koncentracji Li nie tylko obniża przewodnictwo elektryczne, lecz także poprawia parametry dielektryczne i elektromechaniczne ceramiki PFN. Na rys. 38 pokazano wpływ domieszki Li na zależności $\ln\sigma(1/T)$.



Rys. 38. Wpływ domieszki Li na zależności $\ln\sigma(1/T)$ w ceramice PFN — według [57] (I, II, III oznaczają zakresy temperatur z różną energią aktywacji)

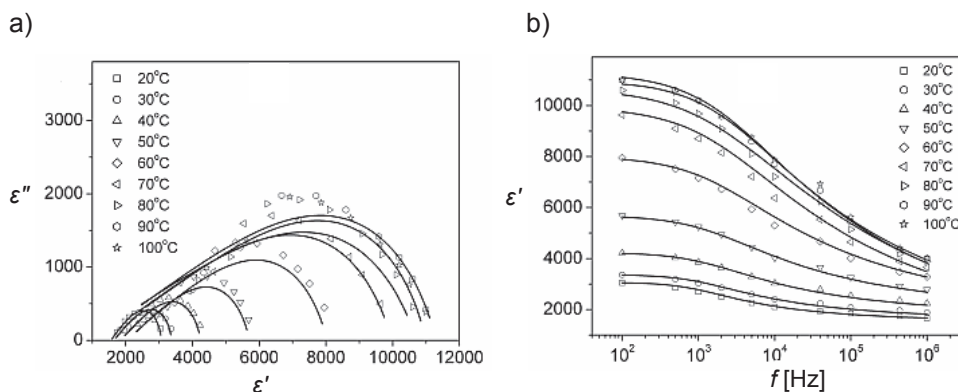
W temperaturze pokojowej największe obniżenie przewodnictwa właściwego uzyskano dla domieszki Li 1,5%.

W badaniach opisanych w pracy [60] również zastosowano domieszkę litu do otrzymania nowego materiału, który w przyszłości może być wykorzystany do wytworzenia kondensatorów MLCC. W pracy tej została opisana technologia otrzymywania i właściwości elektrofizyczne wieloskładnikowego 0,61PMN-0,20PT-0,09PS-0,1PFN:Li (PMN-PT-PS-PFN:Li). Składnik PFN obniża temperaturę spiekania, co jest bardzo istotne podczas otrzymywania kondensatorów MLCC, ale jednocześnie zwiększa przewodnictwo elektryczne. Domieszka Li wprowadzana do PFN kompensuje częściowo nadmierny wzrost przewodnictwa elektrycznego. Rezultaty badań temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych zostały pokazane na rys. 39.



Rys. 39. Zależności $\varepsilon'(T)$ (a) i $\text{tg}\delta(T)$ (b) (otrzymane podczas grzania $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) dla ceramiki PMN-PT-PS-PFN:Li — według [60]

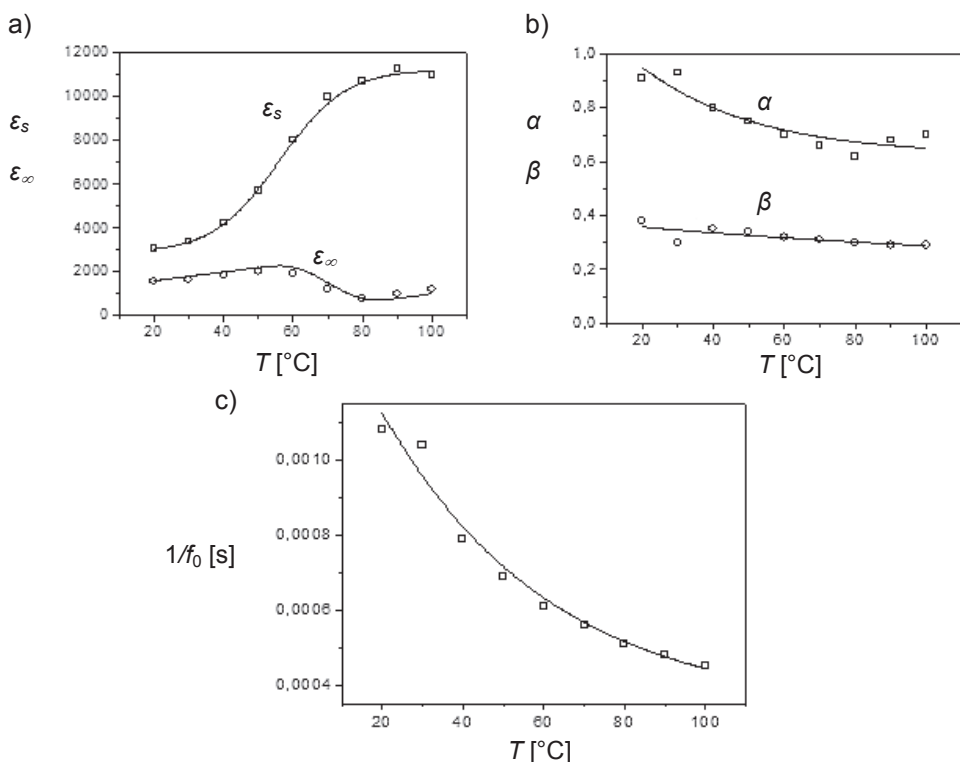
Na rys. 39a widać wyraźną dyspersję przenikalności elektrycznej, ale brak jest charakterystycznego dla relaksorów przesunięcia maksimum w stronę wyższych temperatur ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. W temperaturze pokojowej wartość strat dielektrycznych tej ceramiki jest niska i rośnie ze wzrostem temperatury i częstotliwości. Zależności $\varepsilon''(\varepsilon')$ oraz $\varepsilon'(f)$ pokazano na rys. 40.



Rys. 40. Zależności $\varepsilon''(\varepsilon')$ (a) oraz zależności $\varepsilon'(f)$ (b) — według [60]

Zależności z rys. 40b zostały dofitowane do równania Havriliaka—Negami. Rezultaty dofitowania do równania Havriliaka—Negami zostały przedstawione na rys. 40a i rys. 40b jako ciągłe linie. Można więc stwierdzić, że otrzymane rezultaty są dobrze opisywane przez równanie Havriliaka—Negami.

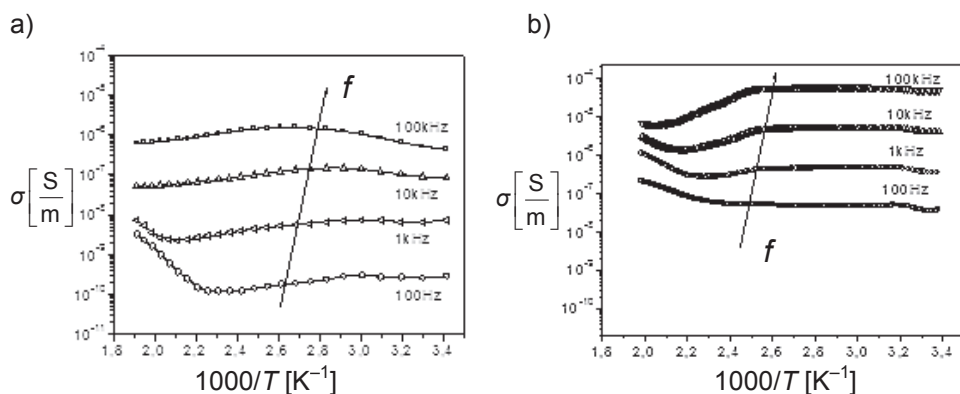
Zależność otrzymanych w pracy [60] parametrów dofitowania od temperatury przedstawiono na rys. 41.



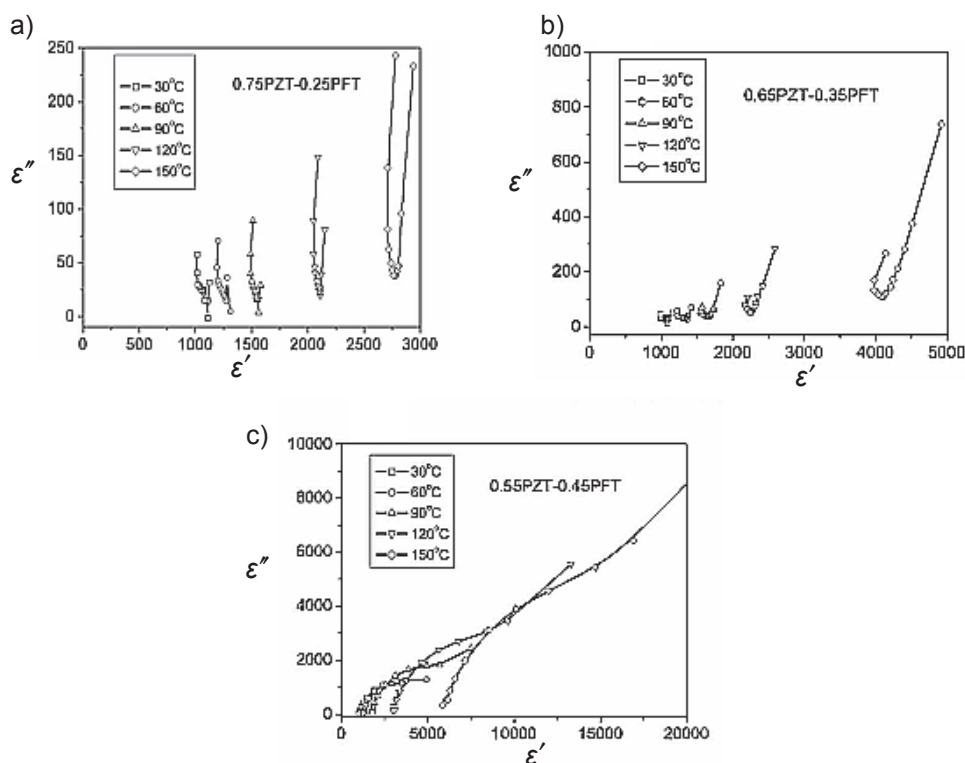
Rys. 41. Parametry dofitowania do równania Havriliaka—Negami otrzymane w pracy [60] dla ceramiki 0,61PMN-0,20PT-0,09PS-0,1PFN:Li

Z rys. 41a wynika, że ze wzrostem temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do temperatury T_m rośnie ϵ_s (analogicznie jak ϵ'), ale ϵ_∞ zmniejsza się, co oznacza, że dyspersja przenikalności elektrycznej w tym zakresie temperatur staje się coraz wyraźniejsza. Podobny wniosek wynika także z analizy zachowania parametrów α i β (rys. 41b). Przebieg pokazany na rys. 41c można zinterpretować jako zmniejszanie się średniego czasu relaksacji wraz z malejącą temperaturą (zamrażanie — *freezing*).

Możliwe jest także obliczenie przewodnictwa zmiennoprądowego z wykorzystaniem równania (92). Rezultaty pokazano na rys. 42. Zestawiając rys. 42a i rys. 42b, można zauważyć, że przy porównywalnych częstotliwościach (zwłaszcza niższych) przewodnictwo elektryczne próbek z domieszką litu jest znacznie niższe. Drugim efektem jest znacznie silniejsza zależność przewodnictwa zmiennoprądowego od częstotliwości dla ceramiki 0,61PMN-0,20PT-0,09PS-0,1PFN:Li (rys. 42a).



Rys. 42. Zależności $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dla ceramiki 0,61PMN-0,20PT-0,09PS-0,1PFN:Li (a). Dla porównania pokazano również zależności $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dla ceramiki 0,675PMN-0,225PT-0,1PFN (bez litu) użytej do wytworzenia kondensatorów MLCC w pracy [61] (b). Obliczenia dla PMN-PT-PS-PFN:Li wykonano dla danych przedstawionych w pracy [60]



Rys. 43. Związek pomiędzy składem chemicznym a dyspersją przenikalności elektrycznej w ceramice $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFT}$ — według [62]

W pracy [61] przedstawiono, jak otrzymano ceramikę $(1-x)(\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3)-x(\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)$ (w skrócie $(1-x)\text{PZT-}x\text{PFW}$) o wartościach $x = 0,25$, $x = 0,35$, $x = 0,45$ oraz $x = 0,55$. W pracy [62] zbadano dyspersję przenikalności elektrycznej oraz właściwości magnetyczne roztworu stałego $(1-x)(\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3)-x(\text{PbFe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3)$ o wartościach $x = 0,25$, $x = 0,35$ oraz $x = 0,45$. Określono związek pomiędzy składem chemicznym a dyspersją przenikalności elektrycznej w ceramice PZT-PZW (rys. 43).

Dyspersja przenikalności elektrycznej w próbce 0,55PZT-0,45PFT ma wyraźnie inny charakter niż w pozostałych próbkach. Najsłabsza dyspersja była obserwowana w próbce 0,75PZT-0,25PFT, która jest normalnym ferroelektrykiem i ma najwyższą temperaturę T_C spośród badanych składów. W wyniku badań magnetycznych stwierdzono, że magnetyzacja i przenikalność magnetyczna wzrastają wraz ze wzrostem zawartości PFT. W temperaturze pokojowej stwierdzono słaby antyferromagnetyzm.

8

Dyspersja niskoczęstotliwościowa w silnych polach elektrycznych

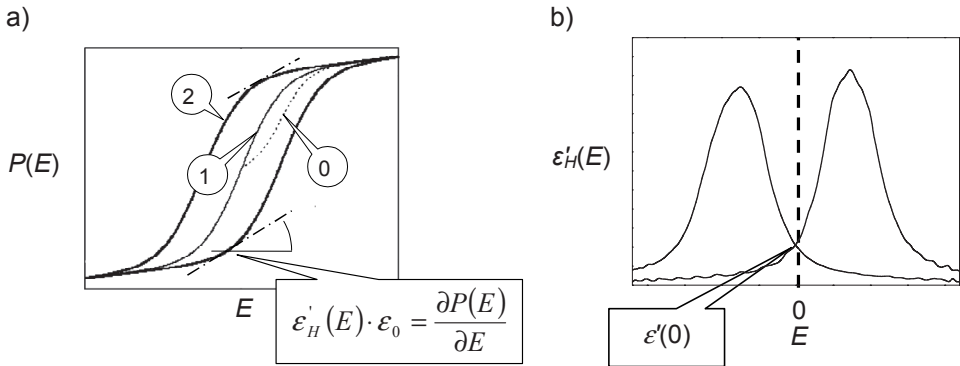
8.1. Uwagi ogólne

Opisany w tym rozdziale rodzaj dyspersji zachodzi w silnych polach. Pod pojęciem silnego pola elektrycznego należy rozumieć pole elektryczne, które w ferroelektrykach przełącza domeny, a w relaksorach — obszary polarne. Trudno przy tym jednoznacznie rozgraniczyć pola silne od słabych, w zasadzie bowiem każde pole elektryczne, zwłaszcza przyłożone na odpowiednio długi czas, w materiałach ceramicznych jest w stanie dokonać pewnych zmian w strukturze domenowej.

8.2. Dyspersja w silnych polach elektrycznych w ceramice PMN-PT

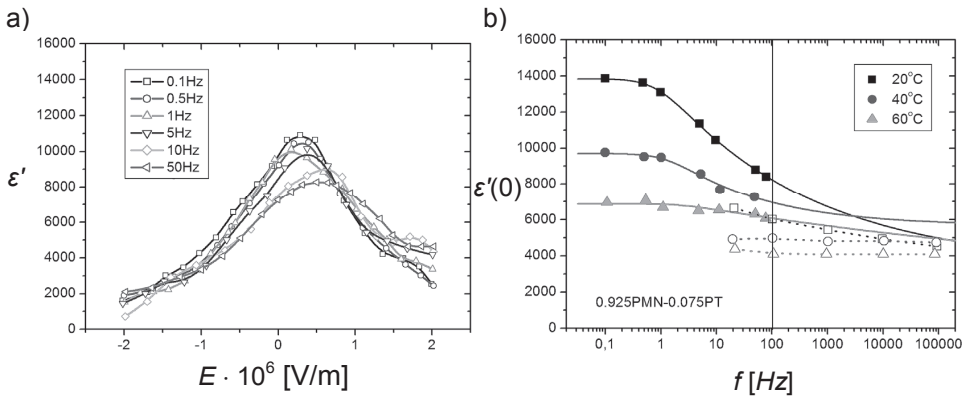
W pracy [63] przedstawiona została propozycja zastosowania metody analizy przenikalności elektrycznej mierzonej w silnych polach elektrycznych. Metoda ta opiera się na obliczeniach numerycznych pochodnych z pętli histerezy $P(E)$. Relację pomiędzy przenikalnością elektryczną a polaryzacją można otrzymać z zależności $\varepsilon = \frac{\partial P}{\partial E}$, co pokazano schematycznie na rys. 44.

Obliczenia w pracy [63] wykonano dla ceramiki $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ o wartościach $x = 0,075$ (relaksor), $x = 0,15$ i $x = 0,225$ (ferroelektryk). Krzywą oznaczoną na rys. 44 jako 1 otrzymywano, stopniowo zwiększając amplitudę zmiennego pola elektrycznego. Na rys. 44a, 45a i 46a pokazano obliczone numerycznie zależności tak wyznaczonej przenikalności elektrycznej od natężenia pola, a na rys. 45b, 46b i 47b zależności przenikalności elektrycznej w silnych



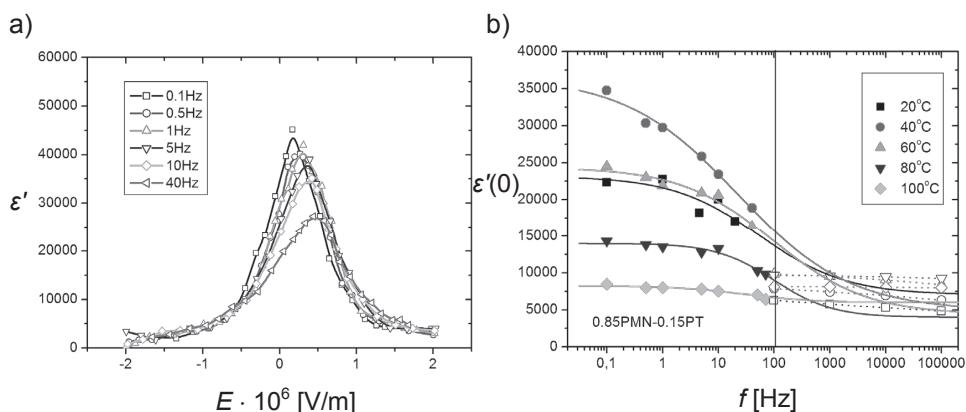
Rys. 44. Schemat numerycznego obliczania zależności $\epsilon'_H(E)$ (a) z pętli histerezy. Zależności $\epsilon'_H(E)$ (b) są zwykle nieco asymetryczne, co wynika ze specyfiki przepolarowania

polach od częstotliwości przyłożonego pola elektrycznego. Liniami ciągłymi oznaczono wynik dofitowania do równania Cole'a—Cole'a. Pomiary w silnych polach prowadzone były do częstotliwości 100 Hz, co pokazują pionowe linie na rys. 45b, 46b i 47b. Pomiary na wyższych częstotliwościach były wykonane przy użyciu miernika RLC Quadtech i zostały pokazane dla porównania.

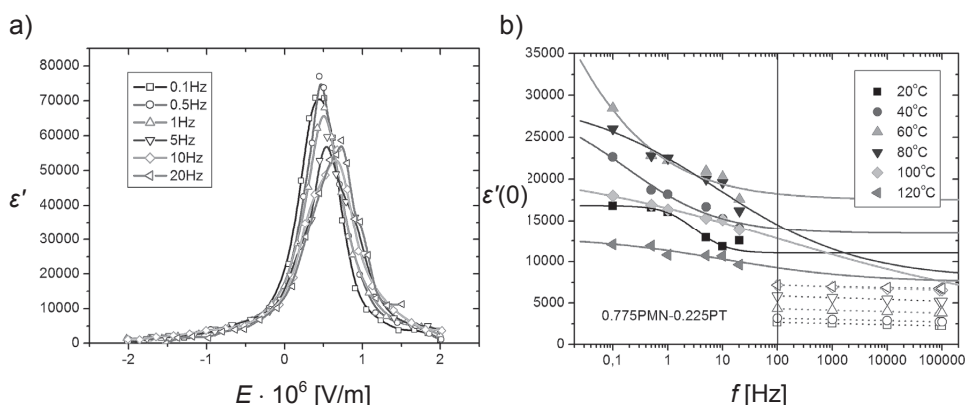


Rys. 45. Zależności $\epsilon'_H(f)$ dla 0,925PMN-0,075PT: (a) zależności $\epsilon'_H(E)$ (obliczone jako numeryczne pochodne z pętli histerezy) dla częstotliwości wymienionych na rysunku w temperaturze 40°C; (b) wartości $\epsilon'_H(0)$ w różnych temperaturach w funkcji częstotliwości. Po prawej stronie pionowej linii pokazano zależności przenikalności elektrycznej zmierzonej w słabych polach od częstotliwości według [63]

Rezultaty (opisane dalej) wskazują na pełną użyteczność metody do badania przenikalności elektrycznej mierzonej w silnych polach elektrycznych na niskich częstotliwościach. Jest to istotne głównie z tego powodu, że pozwala na zbadanie zjawisk dyspersyjnych towarzyszących przełączaniu domen. W mia-



Rys. 46. Zależności $\varepsilon'_{it}(f)$ dla 0,85PMN-0,15PT: (a) zależności $\varepsilon'_{it}(E)$ (obliczone jako numeryczne pochodne z pętli histerezy) dla częstotliwości wymienionych na rysunku w temperaturze 40°C; (b) wartości $\varepsilon'_{it}(0)$ w różnych temperaturach w funkcji częstotliwości. Po prawej stronie pionowej linii pokazano zależności przenikalności elektrycznej zmierzonej w słabych polach od częstotliwości według [63]



Rys. 47. Zależności $\varepsilon'_{it}(f)$ dla 0,775PMN-0,225PT: (a) zależności $\varepsilon'_{it}(E)$ (obliczone jako numeryczne pochodne z pętli histerezy) dla częstotliwości wymienionych na rysunku w temperaturze 40°C; (b) wartości $\varepsilon'_{it}(0)$ w różnych temperaturach w funkcji częstotliwości. Po prawej stronie pionowej linii pokazano zależności przenikalności elektrycznej zmierzonej w słabych polach od częstotliwości według [63]

rę wzrostu częstotliwości, gdy przełączające się domeny nie nadążają już za polem elektrycznym, następuje dość dobre „zszywanie się” wyników otrzymanych z analizy pętli histerezy z wynikami uzyskanymi z wykorzystaniem miernika impedancji i znacznie niższych pól elektrycznych.

9

Zjawiska dyspersyjne w strukturach wielowarstwowych

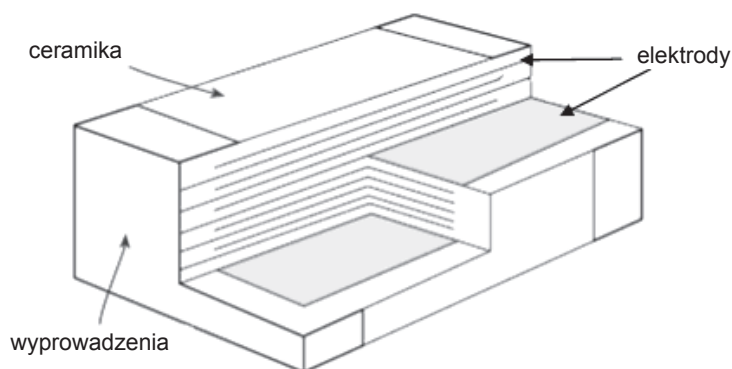
9.1. Uwagi ogólne

Pojęcie struktur wielowarstwowych jest pojęciem dość szerokim. Struktury takie są stosowane w różnych celach. Na przykład w przypadku warstw przewodzących jednym z powodów stosowania struktur wielowarstwowych jest uzyskanie lepszej kohezyności do podłoża. Bezpośrednio z podłożem styka się wówczas dobrze przylegająca warstwa kohezynna, następna jest warstwa przejściowa, a najwyżej właściwa warstwa przewodząca. Można wymienić także wiele innych przykładów zastosowań struktur wielowarstwowych, na przykład kompozytowe nanostruktury metali otrzymywanych elektrochemicznie oraz w wyniku rozpylania katodowego, warstwy antyrefleksyjne w optyce i wiele innych. Ostatnio coraz więcej układów półprzewodnikowych wykonywanych jest jako wielowarstwowe pionowe struktury, zawierające jako podłoże układ cyfrowy, na którym są osadzone układy peryferyjne. Istnieje wiele różnych metod spiętrzania warstw. Zainteresowanie strukturami wielowarstwowymi wzrosło ostatnio z powodu zainteresowania nanomateriałami.

W dalszej części tego rozdziału omówione są przykłady struktur wielowarstwowych — to jest struktury dielektryków w kondensatorach wielowarstwowych i struktury do otrzymywania kompozytów multiferroikowych.

9.2. Kondensatory MLCC

MLCC oznacza wielowarstwowy kondensator ceramiczny (ang. *Multilayer Ceramic Capacitor*). Na rys. 48 pokazano schematycznie budowę takiego kondensatora.

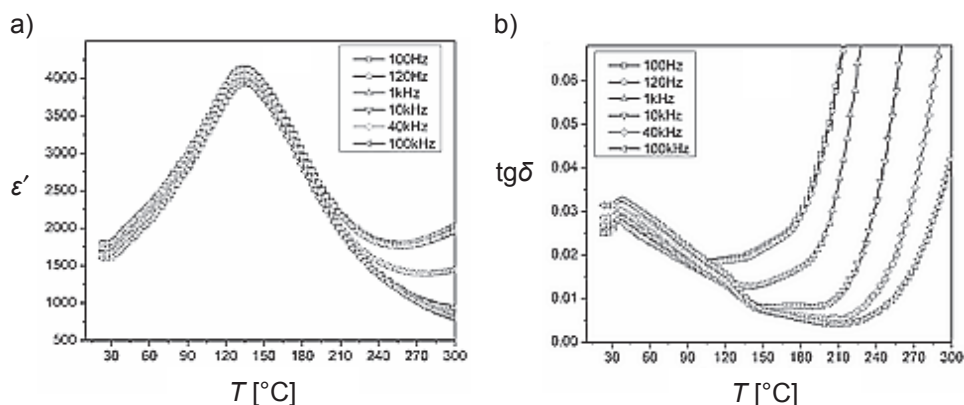


Rys. 48. Schemat kondensatora wielowarstwowego MLCC

W tego typu konstrukcjach możliwe jest uzyskanie bardzo dużej pojemności przy małych rozmiarach kondensatora, gdyż warstwy o małej grubości połączone są równolegle. Można więc przyjąć, że kondensatory MLCC składają się z wielu pojedynczych kondensatorów, ułożonych jeden na drugim i połączonych równolegle. Kondensatory takie są dość powszechnie wykorzystywane w urządzeniach elektronicznych. Struktura MLCC umożliwia również przechowywanie energii z dużą gęstością. Pod tym kątem otrzymano materiały ceramiczne do skonstruowania MLCC; materiały te zostały opisane w dalszej części pracy, natomiast proces technologiczny otrzymywania kondensatorów MLCC został szczegółowo zaprezentowany w pracy [64].

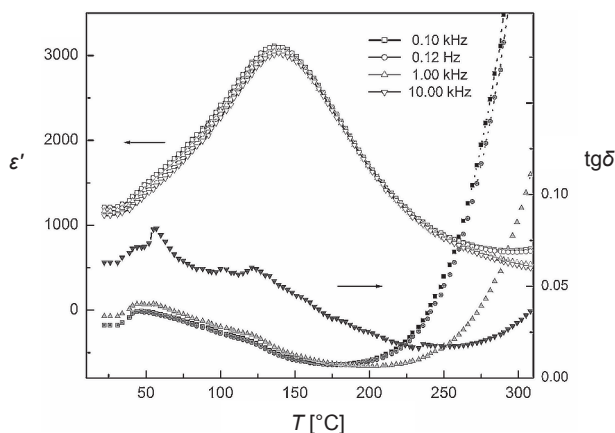
9.3. Zjawiska dyspersyjne w kondensatorach MLCC

Kondensatory MLCC opisane w pracy [67] otrzymano z proszku o składzie $0,9(0,75\text{PMN}-0,25\text{PT})-0,1\text{PFN}$. Dodatek PFN obniża temperaturę końcowego spiekania; taki skład jest interesującym materiałem do otrzymywania tych kondensatorów. Proszek $0,9(0,75\text{PMN}-0,25\text{PT})-0,1\text{PFN}$ został otrzymany w trzech etapach. W pierwszym etapie otrzymano kolumbit MgNb_2O_6 , w drugim — FeNbO_4 , natomiast w końcowym, trzecim etapie — finalny roztwór stały $0,9(0,75\text{PMN}-0,25\text{PT})-0,1\text{PFN}$. W procesie wykorzystano mieszaninę proszków MgNb_2O_6 , FeNbO_4 oraz PbO i TiO_2 . Z części otrzymanego proszku spieczono ceramiczne próbki, a z pozostałej części wytworzono kondensatory MLCC. Dla otrzymanych próbek ceramicznych przeprowadzono następujące badania: rentgenowskie badania dyfrakcyjne, badania mikrostruktury, badania składu chemicznego metodą EDS oraz badania właściwości dielektrycznych (rys. 49).



Rys. 49. Zależności $\varepsilon'(T)$ (a) i $\text{tg}\delta(T)$ (b) dla ceramiki PMN-PT-PFN (cykl grzania) według [63]

W pracy [64] opisano badania kondensatorów MLCC otrzymanych z proszku 0,9(0,75PMN-0,25PT)-0,1PFN wymieszanego z substancją organiczną. Jako elektrod użyto pasty platynowej, a grubość pojedynczej warstwy wynosiła około 45 μm (w tym elektrody).

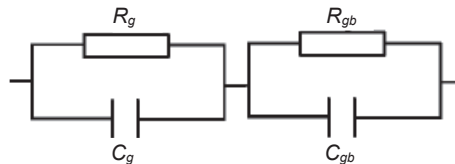


Rys. 50. Zależność $\varepsilon'(T)$ dla kondensatora wielowarstwowego MLCC według [64]

Porównując rys. 50 z rys. 49, można zauważyć, że średnia przenikalność elektryczna materiału użytego do wytworzenia kondensatorów MLCC jest tylko nieznacznie niższa od średniej przenikalności elektrycznej ceramiki o tym samym składzie. Nieco wyższe są natomiast wartości $\text{tg}\delta$, co zapewne wynika z faktu, że część objętości zajmują elektrody.

Materiały z kolosalną przenikalnością elektryczną

W ostatnich latach pojawiły się doniesienia o materiałach wykazujących ekstremalnie wysoką („kolosalną”) wartość przenikalności elektrycznej („*colossal dielectric constant*” — CDC). Przykładem takiego materiału jest $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), w którym w odróżnieniu od ferroelektryków przenikalność elektryczna ma prawie stałą wartość w szerokim przedziale temperatur [65—72]. Jest to oczywiście istotne dla praktycznych zastosowań na przykład w kondensatorach. Liczne badania pokazały, że właściwości dielektryczne CCTO silnie zależą od warunków jego otrzymywania, elektrod i częstotliwości pola pomiarowego. Dość powszechnie uważa się, że kolosalna przenikalność elektryczna CCTO jest spowodowana przez wewnętrzne mechanizmy, na przykład przez wewnętrzne warstwy barierowe na granicach ziaren (*internal barrier layer capacitance* — IBLC) [67—68, 72—74] lub warstwy powierzchniowe (*surface barrier layer capacitance* — SBLC) [70—71, 75—78]. Dla praktycznych zastosowań to, który z wymienionych mechanizmów jest dominujący, nie jest bardzo istotne i można przyjmować, że są to kondensatory z warstwą podwójną [79]. Oba przypadki dotyczą polaryzacji Maxwella—Wagnera, która występuje albo na wewnętrznych granicach dwóch dielektryków, albo w warstwie przejściowej między dielektrykiem i elektrodą. W obu przypadkach ma miejsce rozdzielanie ładunku, takie jak rozdzielanie przez warstwę separującą. Ładunki mogą być rozsunęte na znaczną odległość, co daje duże momenty dipolowe i duży wkład w straty dielektryczne. Najprostszy układ zastępczy takiego kondensatora pokazano na rys. 51.



Rys. 51. Najprostszy możliwy układ zastępczy do analizy właściwości elektrycznych ziarna (R_g , C_g) i granicy ziaren (R_{gb} , C_{gb})

Dla układu z rys. 51 zespolona impedancja Z^* może być obliczona w sposób następujący:

$$Z^* = \frac{1}{R_g^{-1} + i\omega C_g} + \frac{1}{R_{gb}^{-1} + i\omega C_{gb}} = Z' - iZ'' . \quad (94)$$

Mnożąc licznik i mianownik przez wyrażenia typu $(R^{-1} - i\omega C)$, można doprowadzić równanie (94) do postaci:

$$Z' = \frac{1}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{1}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} , \quad (95)$$

oraz

$$Z'' = R_g \cdot \frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + R_{gb} \cdot \frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} . \quad (96)$$

Warto dodać, że możliwe są również bardziej skomplikowane układy zastępcze niż układ przedstawiony na rys. 51.

Wpływ technologii otrzymywania na zjawiska dyspersyjne w wybranych materiałach o właściwościach ferroelektrycznych i relaksorowych

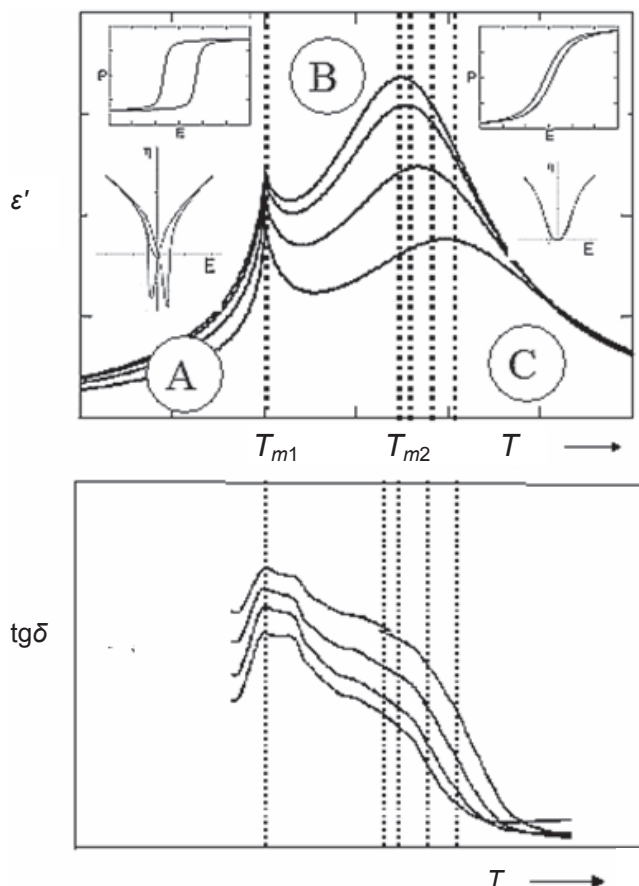
11.1. PMN-PT

Roztwory stałe $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) o strukturze typu perowskitu w zależności od składu wykazują bardzo dobre właściwości ferroelektryczne lub relaksorowe i — odpowiednio — właściwości piezoelektryczne (po spolaryzowaniu) lub elektrostrykcyjne. Ze wzrastającym x w temperaturze pokojowej w tym materiale ma miejsce ciągłe przejście od typowego relaksora, jakim jest PMN, aż do normalnych właściwości ferroelektrycznych. W zakresie składów $0,25 < x < 0,35$ występuje obszar morfotropowy [81—84]. Podczas otrzymywania ceramiki PMN-PT poważnym problemem jest powstawanie niepożądanego fazy pirochloru związanej z ucieczką ołowiu [85—86]. Faza pirochlorowa pogarsza właściwości ferroelektryczne i w sposób istotny wpływa na wzrost przewodnictwa elektrycznego.

Na rys. 52 schematycznie pokazano zależności $\varepsilon'(\omega, T)$ oraz $\text{tg}\delta(\omega, T)$ dla roztworów stałych $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ o małej zawartości PT.

Dla ustalonej wartości x z przedziału $0—0,25$ można wyróżnić trzy zakresy temperatur (rys. 52). W obszarze A występują typowe właściwości ferroelektryczne, w obszarze C właściwości relaksorowe zanikające ze wzrostem temperatury, natomiast obszar B może być traktowany jako przejściowy. W tym zakresie temperatur występują mikroskopowe obszary polarne i można mówić o właściwościach relaksorowych. Dalej opisane są właściwości dyspersyjne i przewodnictwo zmiennoprądowe ceramiki PMN-PT otrzymanej z użyciem następujących wariantów technologii:

- z tlenków metodą kolumbitu (tlenki — *oxides* OX);
- metodą zolowo-żelową (zol-żel — *sol-gel* SG).



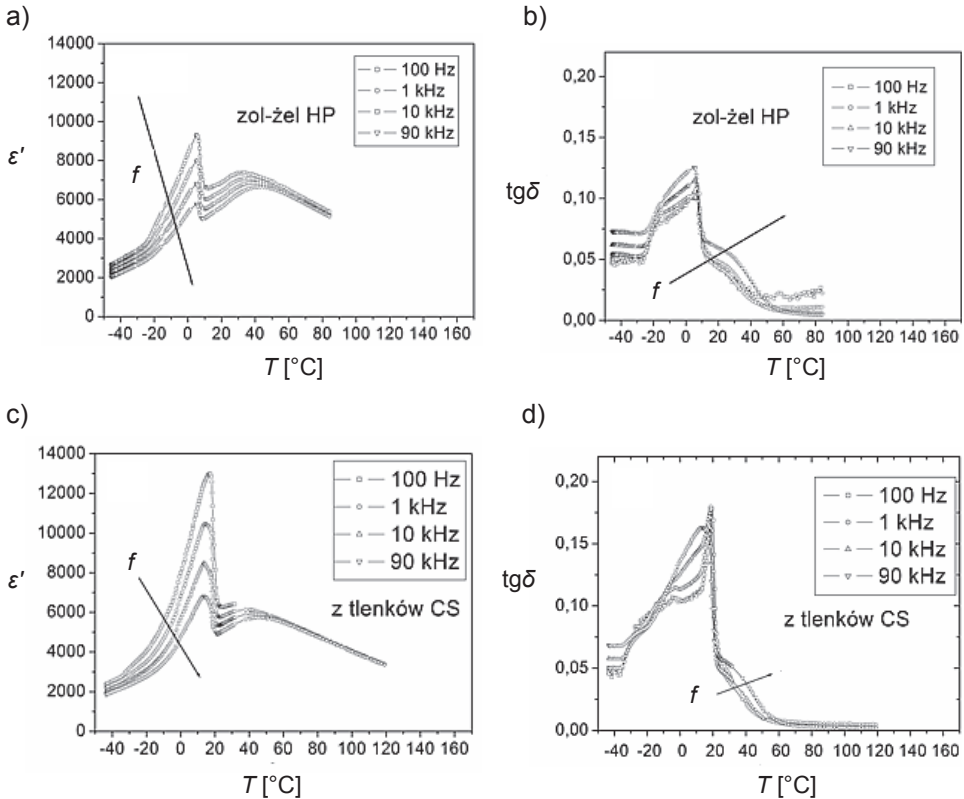
Rys. 52. Schematycznie przedstawione zależności $\epsilon'(\omega, T)$ oraz $\text{tg}\delta(\omega, T)$ dla roztworów stałych $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ o małej zawartości PT

W obu przypadkach końcowe wypalanie odbywało się technologią CS lub HP. Na rys. 53—55 pokazano zależności $\epsilon'(\omega, T)$ oraz $\text{tg}\delta(\omega, T)$ dla ceramiki PMN-PT otrzymanej z użyciem różnych wariantów technologii.

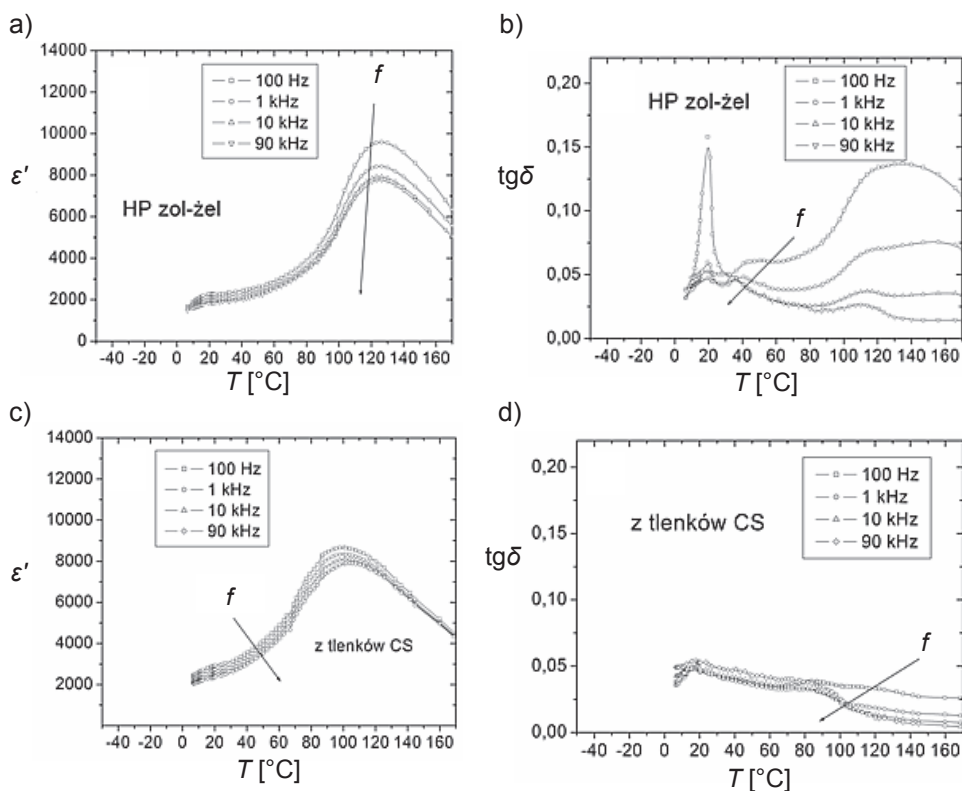
Nałożenie na siebie maksimów powoduje, że trudno jest jednoznacznie określić wpływ częstotliwości pola pomiarowego, choć na rysunkach tych widać, że taki wpływ istnieje, zwłaszcza w przypadku maksimum T_{m2} dla składów o małej zawartości PT. Analizując przebiegi pokazane na rys. 53—55, można stwierdzić, że ogólnie zależności $\epsilon'(T)$ składają się z dwóch maksimów, które schematycznie były pokazane na rys. 52, jednakże występowanie maksimum w temperaturze T_{m1} (jego wysokość i kształt) dla relaksorowej

ceramiki 0,9PMN-0,1PT zależą od wielu czynników, w tym w sposób istotny od technologii. Dla większych zawartości PT występowanie tego maksimum zaczyna sprowadzać się do niewielkiej anomalii na przebiegach $\varepsilon'(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$.

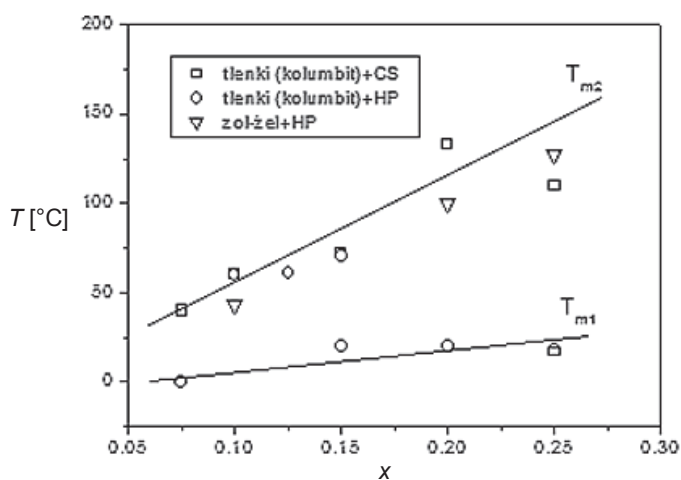
Na podstawie rys. 53 i 54 został sporządzony wykres zbiorczy, który pokazuje, jak zależą temperatury T_{m1} oraz T_{m2} od x (rys. 55). Widać, że niezależnie od zastosowanej technologii ze wzrostem zawartości x wzrastają obie temperatury: T_{m1} oraz T_{m2} , ale silniej rośnie $T_{m2}(x)$, co prowadzi do coraz większej różnicy $T_{m2} - T_{m1}$.



Rys. 53. Zależność przenikalności elektrycznej (a, c) i tangensa kąta strat dielektrycznych (b, d) od temperatury dla ceramiki 0,9PMN-0,1PT wykonanej różnymi technologiami

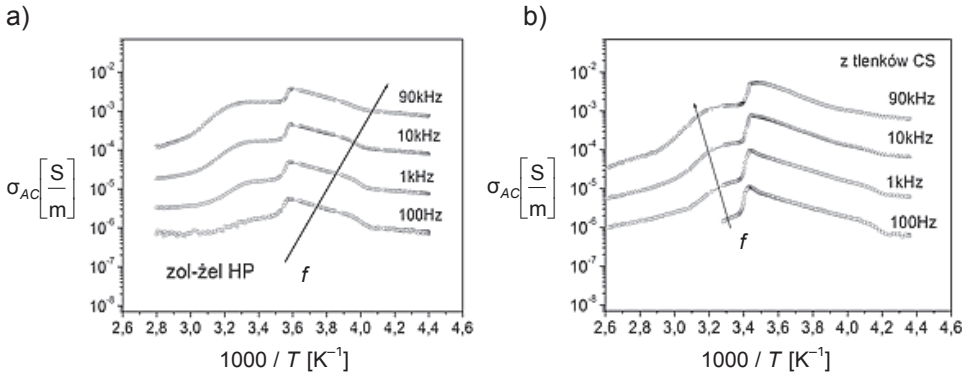


Rys. 54. Zależność przenikalności elektrycznej (a, c) i tangensa kąta strat dielektrycznych (b, d) od temperatury dla ceramiki 0,75PMN-0,25PT wykonanej różnymi technologiami

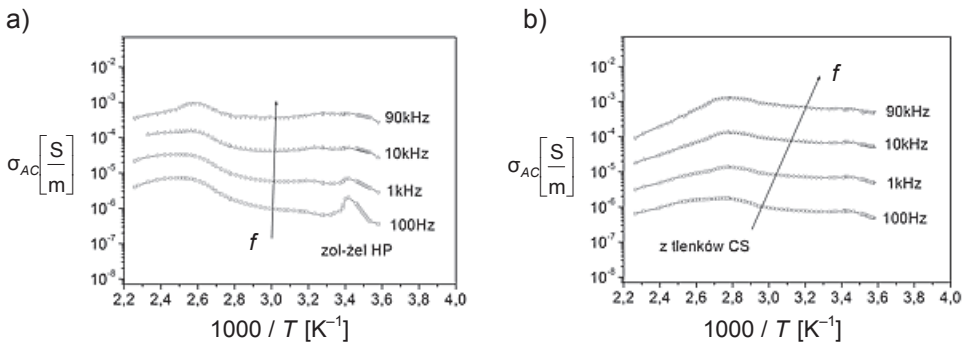


Rys. 55. Zależność położenia maksimów od składu ceramiki PMN-PT dla próbek otrzymanych różnymi technologiami (częstotliwość pola pomiarowego 90 kHz)

Na rys. 56 pokazano zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego ceramiki 0,9PMN-0,1PT wykonanej różnymi technologiami od temperatury, a na rys. 57 zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego ceramiki 0,75PMN-0,25PT wykonanej różnymi technologiami od temperatury. W obu przypadkach widać dość istotne różnice w przebiegach $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ w zależności od technologii, jaką była wykonana ceramika.



Rys. 56. Zmiennoprądowe przewodnictwo elektryczne ceramiki 0,9PMN-0,1PT wykonanej różnymi technologiami

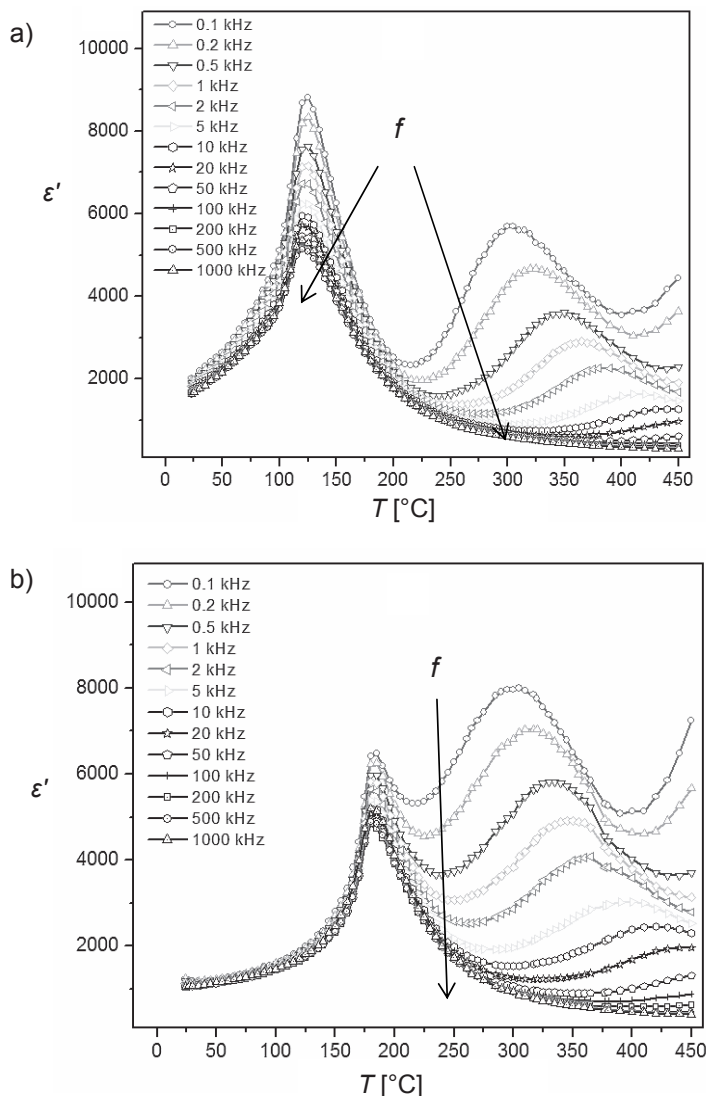


Rys. 57. Zmiennoprądowe przewodnictwo elektryczne ceramiki 0,75PMN-0,25PT wykonanej różnymi technologiami

11.2. Kompozyty ceramiczne PMN-PT-ferryt

W pracy [87] opisano badania właściwości ferroelektrycznych i magnetycznych ceramicznych materiałów kompozytowych o składzie ceramika PMN-PT-ferryt niklowo-cynkowy, przewidując właściwości multiferroikowe tych

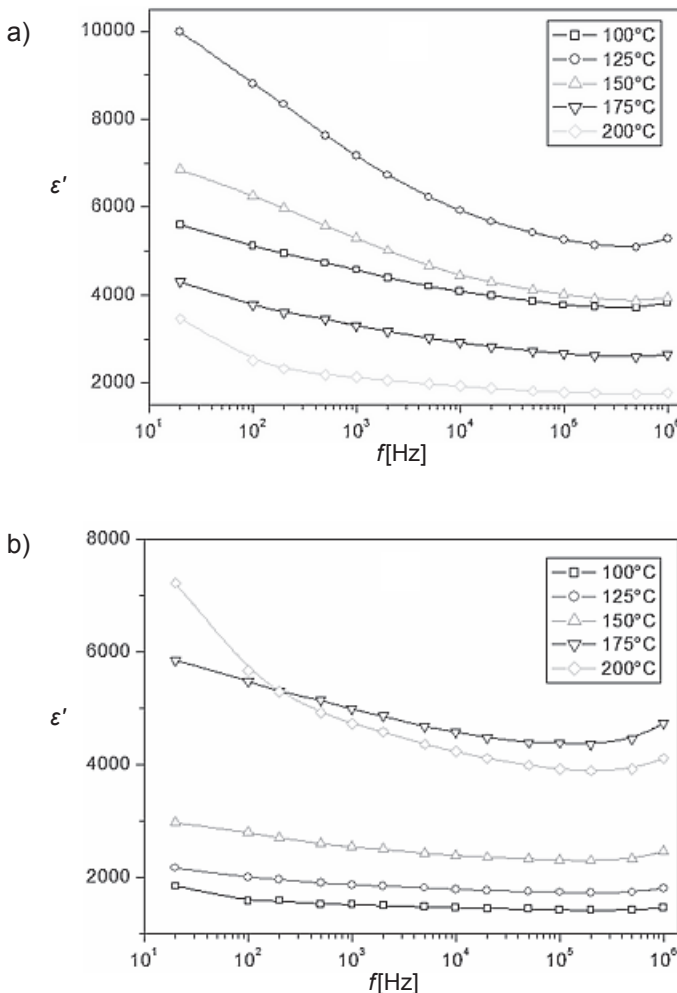
materialów. Proszki PMN-PT były syntezowane metodą zol-żel, natomiast ferryt niklowo-cynkowy otrzymano klasyczną metodą ceramiczną. Użyto dwóch składów: 0,72PMN-0,28PT oraz 0,63PMN-0,37PT. Zawartość ferrytu w obu przypadkach wynosiła 10%. Oznaczenie pierwszego kompozytu przyjęto jako PP28-F, a drugiego jako PP37-F. Temperaturowe zależności rzeczywistej części przenikalności elektrycznej dla tych kompozytów zmierzone w zakresie częstotliwości 0,1 kHz—1 MHz zostały przedstawione na rys. 58.



Rys. 58. Zależności temperaturowe przenikalności elektrycznej ϵ' dla kompozytów ceramicznych PP28-F (a) oraz PP37-F (b) (w procesie grzania) według danych z pracy [87]

Widać, że w obu przypadkach (pokazanych na rys. 58a i 58b) występują dwa maksima przenikalności elektrycznej: jedno odpowiada przemianie fazowej w ceramice PMN-PT, a drugie, w wyższych temperaturach wykazujące silniejszą dyspersję, jest związane z ferrytem niklowo-cynkowym. W pracy [87] stwierdzono, że temperatury, w których występują maksima przenikalności elektrycznej związane z PMN-PT, są przesunięte w stronę niższych temperatur niż temperatury, w których występują maksima przenikalności elektrycznej związane z ceramiką bez ferrytu.

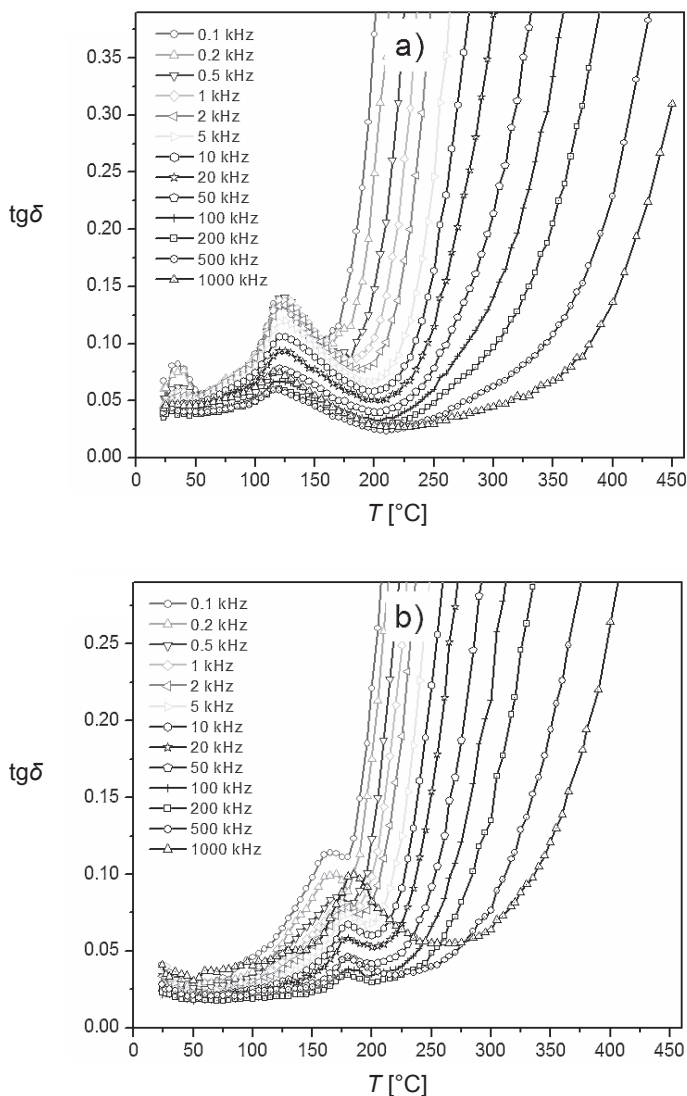
W celu analizy zjawisk dyspersyjnych przenikalności elektrycznej na rys. 59 pokazano zależności $\varepsilon'(f)$ dla obydwóch kompozytów (w procesie grzania).



Rys. 59. Zależności częstotliwościowe przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(f)$ dla kompozytów ceramicznych PP28-F (a) oraz PP37-F (b) (w procesie grzania) według danych z pracy [87]

Analizując rys. 59, można powiedzieć, że w obu przypadkach: PP28-F i PP37-F, ze wzrostem częstotliwości rzeczywista część przenikalności elektrycznej zmniejsza się i pozostaje stała przy wyższych częstotliwościach, co jest typowe dla polaryzacji Maxwella—Wagnera. Wysokie wartości ϵ' obserwowane przy niskich częstotliwościach mogą być związane z obrotami dipoli.

Przemiana fazowa jest również widoczna w zależnościach tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury dla obydwu próbek (rys. 60).



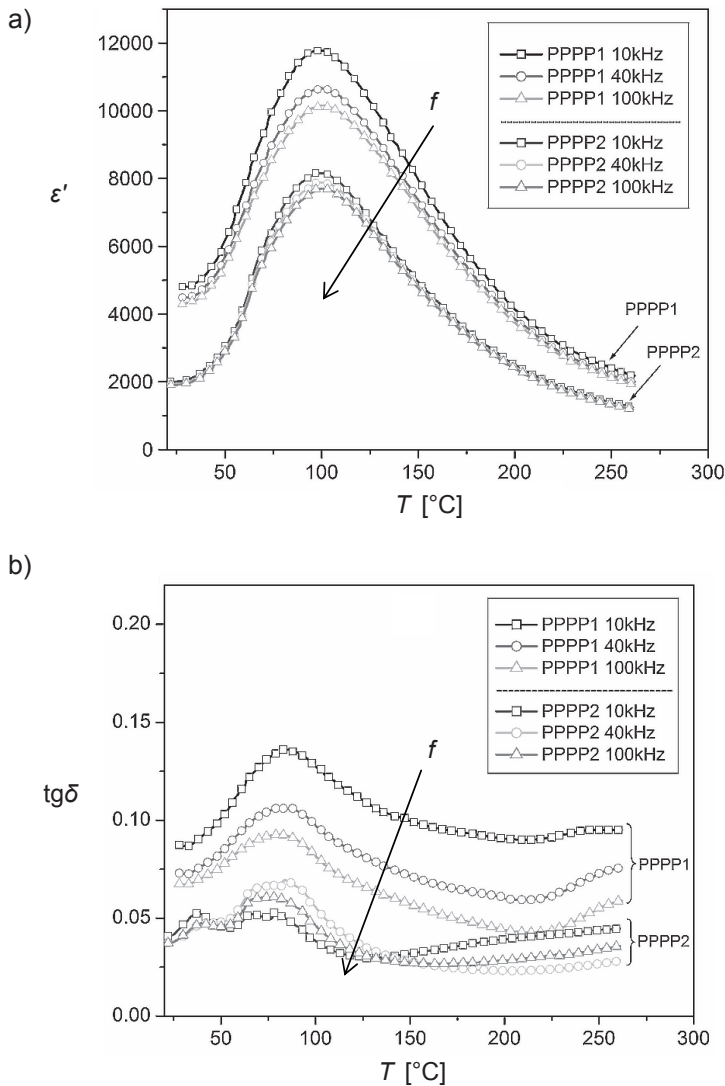
Rys. 60. Zależności temperaturowe tangensa kąta strat dielektrycznych dla kompozytów ceramicznych PP28-F (a) oraz PP37-F (b) (w procesie grzania) według danych z pracy [87]

Na rysunkach 60a i 60b wyraźnie widać maksimum w temperaturze T_C , co ogólnie jest zgodne z właściwościami dielektrycznymi materiałów o strukturze typu perowskitu. Porównując dwa otrzymane materiały kompozytowe, można stwierdzić, że próbka PP37-F w temperaturze T_C wykazuje niższe wartości strat dielektrycznych w porównaniu z próbką PP28-F. Może to być rezultatem niższej zawartości fazy pirochlorowej w przypadku PP37-F. Opisane badania zjawisk dyspersyjnych w materiałach kompozytowych typu ceramika PP-ferryt mogą mieć istotne znaczenie w dalszym rozwoju tych materiałów. Duże przewodnictwo elektryczne stanowi istotną przeszkodę w ewentualnych zastosowaniach materiałów tego typu (chodzi między innymi o konieczność ich spolaryzowania).

11.3. Wieloskładnikowe roztwory stałe do zastosowań w kondensatorach MLCC

W pracy [88] porównano dwie metody otrzymywania wieloskładnikowych roztworów stałych typu PMN-PT-PS-PFN:Li do zastosowań w kondensatorach MLCC. Zastosowanie składnika PFN miało na celu obniżenie temperatury spiekania całego związku, natomiast wprowadzenie domieszki litu miało prowadzić do zredukowania wysokiego przewodnictwa elektrycznego materiału PFN. Zaprojektowany materiał miał skład chemiczny: 0,6075PMN-0,2025PT-0,09PS-0,1PFN:Li [0,9(0,9(0,75PMN-0,25PT)-0,1PS)-0,1PFN:Li]. Materiał ten otrzymano dwiema technikami syntetyzowania proszku: pierwsza polegała na syntetyzowaniu prostych związków (tlenków i węglanów) — PPPP1, druga metoda była metodą wielostopniową, w której syntetyzowano złożone związki — PPPP2. Rezultaty badań otrzymanej ceramiki zostały pokazane na rys. 61.

Z danych zamieszczonych na rys. 61 wynika, że w przypadku ceramiki PPPP na przewodnictwo elektryczne wpływa — oprócz domieszki litu — także technologia otrzymywania tej ceramiki, jednakże zastosowany sposób syntezy nie zmienia w sposób znaczący położenia temperaturowego maksimum rzeczywistej części przenikalności elektrycznej. Zastosowana metoda syntezy ma natomiast znaczny wpływ na wysokość tego maksimum. Zaobserwowano również znaczną różnicę wartości przenikalności w temperaturze pokojowej. Metoda syntezy PMN-PT-PS-PFN:Li ma także dość znaczny wpływ na wartości tangensa kąta strat dielektrycznych (rys. 61b).



Rys. 61. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej $\epsilon'(T)$ (a) oraz $\text{tg}\delta(T)$ (b) dla ceramiki PMN-PT-PS-PFN:Li otrzymanej z proszku syntezowanego w wyniku spiekania prostych związków (P1) oraz w wyniku spiekania złożonych związków (P2) (cykl grzania) według [88]

Spis literatury

- [1] A. Chełkowski. *Fizyka dielektryków*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1979.
- [2] *Zagadnienia fizyki dielektryków*. Red. T. Krajewski. Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 1970.
- [3] P. Debye. *Zur Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung*. Ver. Deut. Phys. Ges., 15 (1913), 777.
- [4] K.S. Cole, R.H. Cole. *Dispersion and Absorption in Dielectrics. II. Direct Current Characteristics*. J. Chem. Phys., 10 (1942), 98—105.
- [5] S. Havriliak, S. Negami. *A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers*. Polymer, 8 (1967), 161.
- [6] *Havriliak-Negami relaxation*. https://en.wikipedia.org/wiki/Havriliak%E2%80%93Negami_relaxation [5.12.2016].
- [7] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, S.N. Popov. *Ferroelectrics with Diffuse Phase Transitions*. Sov. Phys. Solid State, 2 (1961), 2584—2594.
- [8] L.E. Cross. *Relaxor Ferroelectrics*. Ferroelectrics, 76 (1987), 241—267.
- [9] X. Yao, Z.L. Chen, L.E. Cross. *Polarization and Depolarization Behavior of Hot Pressed Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics*. J. Appl. Phys., 54 (1983), 3399.
- [10] D. Viehland, M. Wutting, L.E. Cross. *The Glassy Behaviour of Relaxor Ferroelectrics*. Ferroelectrics, 120 (1991), 71—77.
- [11] R. Pirc, R. Blinc. *Spherical Random-Bond—Random-Field Model of Relaxor Ferroelectrics*. Phys. Rev. B 60, 13470—13478 (1999).
- [12] R. Blinc, J. Dolinsek, A. Gregorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik, R. Pirc. *Local Polarization Distribution and Edwards-Anderson Order Parameter of Relaxor Ferroelectrics*. Phys. Rev. Letters, 83 (1999), 424—427.
- [13] R. Skulski. *Gaussian-Logarithmic Distribution of Relaxation Times in Relaxor Materials*. Physica A 274, 361—366 (1999).
- [14] T. Tsurumi, K. Soejima, T. Kamiya, M. Daimon. *Mechanism of Diffuse Phase transition in relaxor ferroelectrics*. Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994), 1959—1964.
- [15] A.M. Glass. *Investigation of the Electrical Properties of $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ with Special Reference to Pyroelectric Detection*. J. Appl. Phys., 40 (1969), 4699—4713.

- [16] A. Rost, O. Kersten. *Ferroelektrizität*. Halle (Saale): Martin-Luther-Universität, 1981, s. 78.
- [17] A.N. Tikhonov. *Solution of Some Incorrectly Formulated Problems and the Regularization Method*. DAN SSSR, 153 (3) (1963).
- [18] J. Macutkevic, J. Banys, A. Matulis. *Determination of the Distribution of the Relaxation Times from Dielectric Spectra*. Nonlinear Analysis: Modelling and Control, 9, 1 (2004), 75—88.
- [19] R.M. Hill, A.K. Jonscher. *The Dielectric Behavior of Condensed Matter and Its Many Body Interpretation*. Contemp. Phys., 24 (1983), 75—110.
- [20] R. Grigalaitis, J. Banys, A. Brilingas, A. Sternberg, K. Bormanis, V. Zauls. *Distribution of Relaxation Times in 0.5PMN-0.5PSN Ceramics*. Journal of Physics: Conference Series, 93 (2007), 012019. DOI: 10.1088/1742-6596/93/1/012019.
- [21] J. Macutkevic, J. Banys, K. Bormanis, A. Sternberg. *Broadband Dielectric Spectroscopy of 0.4PMN-0.3PSN-0.3PZN Ceramics*. Journal of Physics: Conference Series, 93 (2007), 012014. DOI: 10.1088/1742-6596/93/1/012014.
- [22] W. Cochran. *Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity*. Phys. Rev. Lett., 3 (1959), 412.
- [23] R. Blinc, B. Zeks. *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. Amsterdam: North-Holland, 1974.
- [24] G.A. Smoleński, N.N. Krajnik. *Ferroelektryki i antyferroelektryki*. Warszawa: PWN, 1971.
- [25] S. Wakimoto, C. Stock, R.J. Birgeneau, Z.-G. Ye, W. Chen, W.J.L. Buyers, P.M. Gehring, G. Shirane. *Ferroelectric Ordering in the Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ as Evidenced by Low-Temperature Phonon Anomalies*. Phys. Rev. B 65 (2002), 172105.
- [26] P.M. Gehring, S. Wakimoto, Z.-G. Ye, G. Shirane. *Soft Mode Dynamics above and below the Burns Temperature in the Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$* . Phys. Rev. Letters, 87 (2001), 277601-1.
- [27] S. Kamba, M. Kempa, V. Bovtun, J. Petzelt, K. Brinkman, N. Setter. *Soft and Central Mode Behaviour in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectric*. J. Phys.: Condens. Matter, 17 (2005), 3965—3974.
- [28] C. Elissalde, J. Ravez. *Ferroelectric Ceramics: Defects and Dielectric Relaxations*. J. Mater. Chem., 11 (2001), 1957—1967.
- [29] P. Goux. *Thesis*. Dijon: University of Bourgogne, 1994.
- [30] M.P. McNeal, S.J. Jang, R.E. Newnham. *The Effect of Grain and Particle Size on the Microwave Properties of Barium Titanate (BaTiO_3)*. J. Appl. Phys., 83 (1998), 3288—3297.
- [31] D. Khomskii. *Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects*. Physics, 2 (2009), 20.
- [32] S.W. Cheong, M. Mostovoy. *Multiferroics: a Magnetic Twist for Ferroelectricity*. Nat. Mat. 6 (2007), 13.
- [33] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Multiferroic and Magnetoelectric Materials*. Nature, 442 (2006), 759.
- [34] D. Bochenek. *Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki PFN*. Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2012.

- [35] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Z. Tokura. *Magnetic Control of Ferroelectric Polarization*. Nature, 426 (2003), 55.
- [36] L. Yan, J.F. Li, C. Suchicital, D. Viehland. *Multiferroic Epitaxial $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Thin Films: A Relaxor Ferroelectric/Weak Ferromagnet with a Variable Structure*. Appl. Phys. Lett., 89 (2006), 132913-1—132913-3.
- [37] A. Kumar, I. Rivera, R.S. Katiyar, J.F. Scott. *Multiferroic $Pb(Fe_{0.66}W_{0.33})_{0.80}Ti_{0.20}O_3$ Thin Films: A Room-Temperature Relaxor Ferroelectric and Weak Ferromagnetic*. Appl. Phys. Lett., 92 (2008), 132913-1—132913-3.
- [38] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *Double Freezing of Dielectric Response in Relaxor Crystals*. Phys. Rev. B, 74 (2006), 132102-1—132102-4.
- [39] A. Levstik, V. Bobnar., C. Filipič, J. Holc, Y. Trontelj, Y. Jagličić, M. Kosec, R. Blinc. *Magnetoelectric Relaxor*. Appl. Phys. Lett., 91 (2007), 012905-1—012905-3.
- [40] R. Pirc, R. Blinc, J.F. Scott. *Mesoscopic Model of a System Possessing Both Relaxor Ferroelectric and Relaxor Ferromagnetic Properties*. Phys. Rev. B, 79 (2009), 214114.
- [41] L. Mitoseriu, P.M. Vilarinho, M. Viviani, J.L. Baptista. *Structural Study of $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ System*. Materials Letters, 57 (2002), 609.
- [42] M. Fiebig. *Revival of the Magnetoelectric Effect*. J. Phys. D: Appl. Phys., 38 (2005), R123.
- [43] W. Eerenstein, F.D. Morrison, J. Dho, M. Blamire, J.F. Scott, N.D. Mathur. *Comment on „Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures”*. Science, 307 (2005), 1203a.
- [44] K.F. Wang, J.M. Liu, Y.F. Ren. *Multiferroicity: the Coupling Between Magnetic and Polarization Orders*. Adv. Phys., 58 (2009), 321.
- [45] A. Kumar, R.S. Katiyar. J.F. Scott. *Fabrication and Characterization of the Multiferroic Birelaxor Lead—Iron—Tungstate/Lead—Zirconate—Titanate*. Journal of Applied Physics, 108 (2010), 064105.
- [46] L. Mitoseriu, D. Marre, A.S. Siri, P. Nanni. *Magnetic Properties of $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3}O)_3PbTiO_3$ Solid Solutions*. Appl. Phys. Lett., 83 (2003), 5509.
- [47] A. Kumar, G.L. Sharma, R.S. Katiyar, R. Pirc, R. Blinc, J.F. Scott. *Magnetic Control of Large Room-Temperature Polarization*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21 (2009), 382204.
- [48] M. Kempa, S. Kamba, M. Savinov, M. Maryško, Z. Frait, P. Vaňek, M. Tomczyk, P.M. Vilarinho. *Bulk Dielectric and Magnetic Properties of PFW-PZT Ceramics: Absence of Magnetically Switched-Off Polarization*. J. Phys.: Condens. Matter, 22 (2010), 445902—445907.
- [49] A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Investigation on Room Temperature Multiferroic Bi-Relaxor*. Integrated Ferroelectrics, 131 (2011), 110—118.
- [50] D. Pajić, M. Jagodic, Z. Jagličić, J. Holc, M. Kosec, Z. Trontelj. *Competing Antiferromagnetism and Local Magnetic Order in the Bulk Ceramic PZT-PFW Multiferroic System: Searching for the Most Promising Ratio Between PZT and PFW*. J. Phys. D: Appl. Phys., 46 (2013), 455001 (8pp.). DOI: 10.1088/0022-3727/46/45/455001.

- [51] D.A. Sanchez, N. Ortega, A. Kumar, R. Roque-Malherbe, R. Polanco, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Symmetries and Multiferroic Properties of Novel Room-Temperature Magnetoelectrics: Lead Iron Tantalate-Lead Zirconate Titanate (PFT/PZT)*. Aip Advances, 1 (2011), 042169. DOI: 10.1063/1.3670361.
- [52] S. Mori. *Multiferroic Relaxors: Materials with Both Short-Range Polar and Magnetic Orders*. JPSJ Online-News and Comments [April 15, 2011].
- [53] M. Soda, M. Matsuura, Y. Wakabayashi, K. Hirota. *Superparamagnetism Induced by Polar Nanoregions in Relaxor Ferroelectric (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃*. J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011), 043705.
- [54] A.K. Jonscher. *The 'Universal' Dielectric Response*. Nature, 267 (1977), 673—679.
- [55] A.K. Jonscher. *Review. A New Understanding of the Dielectric Relaxation of Solids*. J. Mater. Sci., 16 (1981), 2037—2060.
- [56] D. Bochenek, R. Skulski, P. Wawrzęta, D. Brzezińska. *Dielectric and Ferroelectric Properties and Electric Conductivity of sol-gel Derived PBZT Ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011), 5356—5363.
- [57] D. Bochenek, P. Kruk, R. Skulski, P. Wawrzęta. *Multiferroic Ceramics Pb(F_{1/2}Nb_{1/2})O₃ doped by Li*. J Electroceram, 26 (2011), 8—13. DOI: 10.1007/s10832-010-9620-9.
- [58] K. Wójcik, K. Zieleniec, M. Milata. *Electrical Properties of Lead Iron Niobate PFN*. Ferroelectrics, 289 (2003), 107—120.
- [59] D. Bochenek. *The Positive Temperature Coefficient of Resistivity Effect in the Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Ceramics Admixed with Lithium*. Acta Physica Polonica A 116 (2009), 268—270.
- [60] R. Skulski, D. Bochenek, P. Niemiec, P. Wawrzęta, J. Suchanicz. *Electrophysical Properties of PMN-PT-PS-PFN:Li Ceramics*. Condensed Matter Physics, 16, 3 (2013), 31703: 1—6. DOI: 10.5488/CMP.16.31703.
- [61] R. Skulski, E. Nogas-Ćwikiel, D. Bochenek, P. Niemiec, P. Wawrzęta. *Technology and Properties of (1-x)PZT-(x)PFW Ceramics with 0.25<x<0.55*. Key Engineering Materials, 605 (2014), 424—427.
- [62] R. Skulski, P. Niemiec, D. Bochenek, A. Chrobak. *Dispersion of Dielectric Permittivity and Magnetic Properties of Solid Solution (1-x)PZT-xPFT*. Materials Science-Poland, 33 (2015), 597—600.
- [63] P. Wawrzęta, R. Skulski. *The Dispersion of Strong Field Dielectric Permittivity in (1-x)PMN-(x)PT Ceramics*. Archives of Metallurgy and Materials, 56 (2011), 1199—1203.
- [64] R. Skulski, P. Wawrzęta, D. Bochenek, J. Kulawik, D. Szwagierczak, P. Niemiec. *Multilayer Ceramic Capacitors Based on the PMN-PT-PFN Solid Solution*. Advances in Science and Technology, 77 (2013), 41—46. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.77.41
- [65] C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez. *Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide*. Science, 293 (2001), 673—676.
- [66] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight. *High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases*. J. Solid State. Chem., 151 (2000), 323.

- [67] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West. *CaCu₃Ti₄O₁₂: One-Step Internal Barrier Layer Capacitor*. Appl. Phys. Lett., 80 (2002), 2153—2156.
- [68] S.-Y. Chung, I.-D. Kim, S.-J.L. Kang. *Strong Nonlinear Current-Voltage Behaviour in Perovskite-Derivative Calcium Copper Titanate*. Nature Mat., 3 (2004), 774—778. DOI:10.1038/nmat1238.
- [69] M.A. Subramanian, A.W. Sleight. *ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ru₄O₁₂ Perovskites: High Dielectric Constants and Valence Degeneracy*. Solid State Sci., 4 (2002), 347—351.
- [70] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl. *Origin of Apparent Colossal Dielectric Constants*. Phys. Rev. B 66, 052105 (2002).
- [71] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl. *Nonintrinsic Origin of the Colossal Dielectric Constants in CaCu₃Ti₄O₁₂*. Phys. Rev. B 70, 172102 (2004).
- [72] V. Brizé, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, F. Gervais. *Grain Size Effects on the Dielectric Constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics*. Mat. Sci. Eng. B 129, 1—3 (2006), 135—138.
- [73] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West. *Giant Barrier Layer Capacitance Effects in CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics*. Adv. Mater. 14, 18 (2002), 1321—1323. DOI: 10.1002/1521-4095(20020916)14:18<1321::AID-ADMA1321>3.0.CO;2-P.
- [74] P. Fiorenza, R. Lo Nigro, C. Bongiorno, V. Raineri, M.C. Ferarrelli, D.C. Sinclair, A.R. West. *Localized Electrical Characterization of the Giant Permittivity Effect in CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics*. Appl. Phys. Lett., 92 (2008), 182907.
- [75] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl. *Broadband Dielectric Spectroscopy on Single-Crystalline and Ceramic CaCu₃Ti₄O₁₂*. Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 022910.
- [76] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl. *Colossal Dielectric Constants in Single-Crystalline and Ceramic CaCu₃Ti₄O₁₂ Investigated by Broadband Dielectric Spectroscopy*. J. Appl. Phys., 103 (2008), 084107.
- [77] C.C. Wang, L.W. Zhang. *Surface-Layer Effect in CaCu₃Ti₄O₁₂*. Appl. Phys. Lett., 88 (2006), 042906.
- [78] G. Deng, T. Yamada, P. Muralt. *Evidence for the Existence of A Metal-Insulator-Semiconductor Junction at the Electrode Interfaces of CaCu₃Ti₄O₁₂ Thin Film Capacitors*. Appl. Phys. Lett., 91, (2007), 202903 (3 pp.).
- [79] P. Simon, Y. Gogotsi. *Materials for Electrochemical Capacitors*. Nature Mat., 7 (2008), 845—854. DOI: 10.1038/nmat2297.
- [80] J. Liu, Ch.-G. Duan, W.-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy. *Large Dielectric Constant and Maxwell—Wagner Relaxation in Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂*. Phys. Rev. B 70, (2004), 144106 (5 pp.).
- [81] A. Kumar Singh, D. Pandey. *Evidence for M_B and M_C Phases in the Morphotropic Phase Boundary Region of (1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-xPbTiO₃: A Rietveld Study*. Phys. Rev. B 67 (2003), 064102.
- [82] T.R. Shrout, Z.P. Chang, N. Kim, S. Markgraf. *Dielectric Behavior of Single Crystals Near the (1-x) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(x)PbTiO₃ Morphotropic Phase Boundary*. Ferroelectr. Lett., 12 (1990), 63—69.
- [83] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. *Phase Diagram of the Ferroelectric Relaxor (1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃*. Phys. Rev. B 66, 054104—0541010 (2002).

- [84] J.-M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, G. Calvarin. *Monoclinic Structure of Unpoled Morphotropic High Piezoelectric PMN-PT and PZN-PT Compounds*. Phys. Rev. B 65, 064106 (2002).
- [85] R. Skulski, P. Wawrzala, K. Cwikiel, D. Bochenek. *Dielectric and Electromechanical Behaviors of PMN-PT Ceramic Samples*. J. Intell. Mater. Syst. Struct. 18 (10) (2007), 1049—1056.
- [86] R. Ulic, I.M. Reaney. *Structure and Dielectric Properties of Lead Pyrochlores*. J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002), 2472—2478.
- [87] D. Bochenek, P. Niemiec, R. Skulski, A. Chrobak, P. Wawrzala. *Ferroelectric and Magnetic Properties of the PMN-PT-Nickel Zinc Ferrite Multiferroic Ceramic Composite Materials*. Materials Chemistry and Physics, 157 (2015), 116—123.
- [88] P. Niemiec, R. Skulski, D. Bochenek, P. Wawrzala. *Technology and Properties PMN-PT-PS-PFN:Li Material for Multilayer Capacitor*. Archives of Metallurgy and Materials, 58 (2013), 1313—1316. DOI: 10.2478/amm-2013-0165.

Ryszard Skulski

Dispersion and Electrical Conductivity Phenomena in Relaxors, Multiferroics, and Multilayer Structures

S u m m a r y

The phenomenon of ferroelectricity was discovered less than 100 years ago and a rapid increase in the group of ferroelectrics has been discernible since the 1950s. Among them, an important place is occupied by ferroelectrics with perovskite structure and their solid solutions. A group of materials that is very close to ferroelectrics are the so-called relaxors and relaxor ferroelectrics, which are characterized by exceptional application properties. Multiferroics and multilayer structures are another group of materials with specific application qualities; in these materials, the phenomenon of ferroelectricity plays an important role. For application reasons (lower cost), these materials are often produced in the ceramic form.

The subject matter of the present monograph is the aforementioned group of materials, i.e. relaxors, multiferroics, and multilayer structures in the ceramic form. The work attempts to systematize and complete the knowledge of these materials, including the phenomena (effects) occurring in them. Moreover, it provides a review of literature published on this subject over many years.

Redakcja
Magdalena Starzyk

Projekt okładki
Paulina Dubiel

Redakcja techniczna
Barbara Arenhövel

Korekta
Lidia Szumigala

Łamanie
Edward Wilk

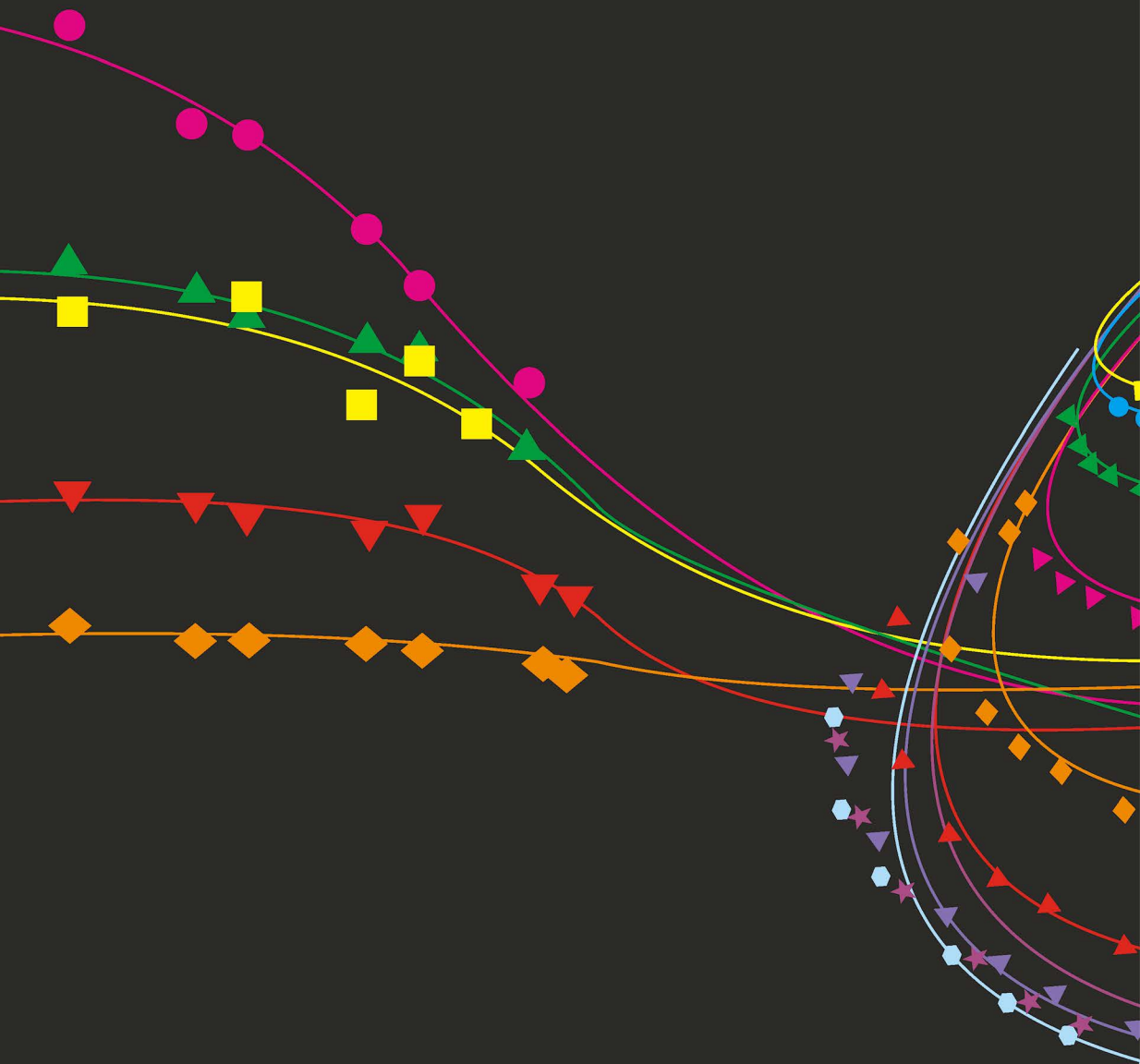
Copyright © 2017 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-3049-5
(wersja drukowana)
ISBN 978-83-226-3050-1
(wersja elektroniczna)

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
[e-mail: wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

Wydanie I. Ark. druk. 6,0. Ark. wyd. 7,0.
Papier offset. III kl., 90 g. Cena 20 zł (+ VAT)

Druk i oprawa
„TOTEM.COM.PL Sp. z o.o.” Sp.K.
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław



ISSN 0208-6336
Cena 20 zł (+ VAT)

ISBN 978-83-226-3049-5



9 788322 630495

Więcej o książce

